

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Семененко Ніна Валеріївна

УДК 676.14 + 676.3 + 676.614

ДИСЕРТАЦІЯ
ОКИСНО – ОРГАНОСОЛЬВЕНТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ
СТЕБЕЛ ПШЕНИЧНОЇ СОЛОМИ

Спеціальність 161 – хімічні технології та інженерія
Галузь знань 16 хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:

_____Ніна СЕМЕНЕНКО

Науковий керівник:

Трембус Ірина Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент

Київ - 2020

АНОТАЦІЯ

Семененко Н.В. Окисно – органосольвентні технології перероблення стебел пшеничної соломи. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічна технологія та інженерія» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Світовий досвід виробництва целюлозно-паперової продукції свідчить про переважне використання деревини для одержання целюлози. Україна не має значних ресурсів деревини і проблема виробництва волокнистих напівфабрикатів за рахунок використання власних ресурсів волокнистої сировини, особливо відходів переробки зернових культур є дуже актуальною.

Виробництво целюлози потребує використання великої кількості хімікатів, значної тривалості процесів, характеризується шкідливими викидами в атмосферу і утворенням відпрацьованих варильних розчинів. Тому на сьогодні важливим є створення екологічно безпечних целюлозних виробництв.

Мета дисертаційної роботи полягає у розробці нових екологічно безпечних технологій одержання із пшеничної соломи окисно-органосольвентними способами делігніфікації целюлози, її використання в композиції пакувальних видів паперу та комплексне використання відпрацьованих щолоків.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Дослідити вплив основних технологічних параметрів – співвідношення та концентрації делігніфікуючих реагентів, тривалості та температури варіння, вмісту каталізатора на показники якості солом'яної целюлози.

2. Одержати математичні моделі процесу окисно-органосольвентних варіннь пшеничної соломи з використанням методів математичного планування експерименту.

3. Визначити показники вибіркості розчинення лігніну для досліджених способів делігніфікації пшеничної соломи.

4. Дослідити паперотворні властивості одержаної окисно-органосольвентної солом'яної целюлози.

5. Розробити технології використання окисно-органосольвентної целюлози у виробництві обгорткового паперу, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту.

6. Запропонувати шляхи використання відпрацьованих щолоків, утворених в процесі делігніфікації пшеничної соломи.

7. Дослідити сорбційну здатність окисно-органосольвентного лігніну.

Об'єкт дослідження – процеси одержання целюлози із пшеничної соломи, вилучення твердого залишку з відпрацьованих щолоків та виготовлення пакувальних видів паперу.

Предмет дослідження – визначення технологічних параметрів процесів одержання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, умов їх використання в процесах виготовлення пакувальних видів паперу, параметрів процесів переробки та утилізації відпрацьованих щолоків, промивних та підсіткових вод.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше:

- визначено залежність показників якості одержаної солом'яної целюлози від основних технологічних параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи різними окисно – органосольвентними способами варіння: співвідношення, витрати та концентрації делігніфікуючих реагентів, температури і тривалості процесу, використання каталізаторів – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 ;

- розраховано вибірковість розчинення лігніну для досліджених окисно – органосольвентних способів одержання солом'яної целюлози;
- розроблено новий спосіб та визначено закономірності процесу отримання целюлози із пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода» з використанням вольфрамату натрію в якості каталізатора;
- визначено умови та встановлено залежності між параметрами процесів вилучення з відпрацьованих щолоків окисного лігніну, визначено його сорбційні властивості;
- встановлено паперотворні властивості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози та експериментально обґрунтовано композиційний склад паперу обгорткового, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту з використанням солом'яної целюлози, показники якості яких задовольняють вимогам чинних стандартів.

В першому розділі дисертаційної роботи описано сучасний стан целюлозно – паперової промисловості. Показано особливості анатомічної, мікроскопічної будови та хімічного складу рослинної сировини. Описано окисно – органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини з використанням надкислот. Охарактеризовано шляхи застосування окисно – органосольвентної солом'яної целюлози та окисного лігніну у різних галузях промисловості. Обґрунтовано вибір напрямку досліджень.

У другому розділі дисертаційної роботи наведено хімічний склад пшеничної соломи, яка використовувалася для проведення досліджень. Наведено методики варіння стебел пшеничної соломи, визначення паперотворних властивостей целюлози, виготовлення пакувальних видів паперу, дослідження складу відпрацьованих розчинів та сорбційної здатності окисного лігніну. Наведено методи та прилади контролю показників якості целюлози і картонно-паперової продукції, а також методи математичної обробки результатів досліджень.

Третій розділ присвячено розробленню режимів одержання солом'яної целюлози окисно-органосольвентними способами делігніфікації.

В якості способів делігніфікації рослинної сировини досліджено пероксомурашиний спосіб (МОК), варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню (ОП) та варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт (ОПС). Для інтенсифікації даних способів делігніфікації в якості каталізатора використовували оксид титану, вольфрамат натрію та молібдат натрію.

За отриманими експериментальними даними проведено математичну обробку для встановлення оптимальних умов процесу делігніфікації. За допомогою методики скануючої електронної мікроскопії встановлено морфологічні особливості отриманої окисно – органосольвентної солом'яної целюлози. З лігнін – вуглеводної діаграми встановлено, що за збільшенням ефективності видалення лігніну із пшеничної соломи досліджені способи розташовуються в наступний ряд: ПОМК – ОП – ОПС.

Проведено аналіз промивних вод, утворених після ОПС варіння стебел пшеничної соломи. Встановлено, що за показниками якості їх можна повторно використовувати для технологічних потреб.

Четвертий розділ присвячено вивченню напрямків використання відпрацьованих розчинів. Показа можливість використання 10 % відпрацьованого щолоку у складі свіжого варильного розчину без суттєвого погіршення показників якості солом'яного ВНФ. Запропоновано схему регенерації компонентів варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт», якою передбачено їх використання у замкненому циклі, що забезпечує суттєве скорочення витрат хімічних реагентів та об'ємів промислових відходів.

В *п'ятому* розділі досліджено паперотворні властивості одержаної целюлози в композиції пакувальних видів паперу: обгорткового, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах, паперу – основи для

пергаменту. Наведено загальну принципову технологічну схему процесу одержання солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». Проведено техніко – економічне обґрунтування практичної реалізації отриманих результатів від впровадження ОПС способу одержання солом'яної целюлози. Показано, що термін повернення капіталовкладень не перевищує нормативні показники для галузі та становить 6,4 роки, очікуваний економічний ефект від впровадження запропонованого способу делігніфікації рослинної сировини становить близько 76,016 млн грн на рік.

За результатами досліджень опубліковано 16 наукових праць, з них 6 статей. З яких 1 стаття в журналі, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 2 статті у виданнях, які включено до наукометричних баз даних (з них 1 стаття у періодичному іноземному науковому виданні, що входить до Європейського Союзу), 3 статті у фахових журналах категорії Б. Видано 1 патент України на корисну модель та 9 тез доповідей конференцій. Результати досліджень доповідалися на науково-технічних конференціях, в тому числі 2 закордонні (країни: Болгарія, Австрія).

Ключові слова: пшенична солома, окисно – органосольвентні способи делігніфікації, вихід, вміст залишкового лігніну, целюлоза, селективність, каталізатор, рівняння регресії, оптимізація, відпрацьований щолок, сорбція, пакувальний папір

ABSTRACT

Semenenko Nina – Oxidative – organosolvent technologies of processed wheat straw stems. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 «Chemical technology and engineering» – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

World experience in the production of pulp and paper products indicates the predominant use of wood for pulp. Ukraine does not have significant wood resources and the problem of production of fibrous semi-finished products through the use of its own resources of fibrous raw materials, especially waste from grain processing is very relevant.

Cellulose production requires the use of a large number of chemicals, a significant duration of processes, is characterized by harmful emissions into the atmosphere and the formation of spent cooking solutions. Therefore, today it is important to create environmentally friendly pulp mills.

To achieve this goal, the following tasks were set:

1. Investigate the influence of the main technological parameters - the ratio and concentration of delignifying reagents, duration and temperature of cooking, the catalyst content on the quality of straw cellulose.
2. To obtain mathematical models of the process of oxidative-organosolvent variations of wheat straw using the methods of mathematical planning of the experiment.
3. To determine the selectivity of lignin dissolution for the studied methods of delignification of wheat straw.
4. Investigate the paper-forming properties of the obtained oxidative-organosolvent straw cellulose.
5. To develop technologies for the use of oxidative-organosolvent cellulose in the production of wrapping paper, paper for packaging food products on machines and paper - the basis for food parchment.

6. Suggest ways to use waste liquors formed in the process of delignification of wheat straw.

7. Investigate the sorption capacity of oxidative-organosolvent lignin.

The object of research - the processes of obtaining cellulose from wheat straw, extraction of solid residue from waste liquor and production of packaging paper.

The subject of research is to determine the technological parameters of the processes of obtaining oxidative-organosolvent straw cellulose, the conditions of their use in the production of packaging paper, the parameters of the processing and disposal of waste liquids, washing and sieve water.

Scientific novelty of the obtained results.

For the first time:

- the dependence of quality indicators of the obtained straw cellulose on the main technological parameters of the process of delignification of wheat straw by different oxidative - organosolvent methods of cooking: ratio, consumption and concentration of delignifying reagents, temperature and duration of the process, use of catalysts - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 ;

- the selectivity of lignin dissolution for the studied oxidative-organosolvent methods of straw cellulose production is calculated;

- developed a new method and determined the patterns of the process of obtaining cellulose from wheat straw in the system "acetic acid - hydrogen peroxide - ethyl alcohol - water" using sodium tungstate as a catalyst;

- the conditions are determined and the dependences between the parameters of the processes of extraction of oxidized lignin from the spent liquids are established, its sorption properties are determined;

- the paper-forming properties of oxidative-organosolvent straw cellulose were established and the compositional composition of wrapping paper, paper for packing food on vending machines and paper - bases for food parchment using straw cellulose, the quality indicators of which meet the requirements of current standards, was experimentally substantiated.

The first section of the dissertation describes the current state of the pulp and paper industry. Features of anatomical, microscopic structure and chemical composition of plant raw materials are shown. Oxidative - solvent methods of delignification of vegetable raw materials with the use of peracids are described. The ways of application of oxidative - organosolvent straw cellulose and oxidative lignin in various industries are described. The choice of research direction is substantiated.

The second section of the dissertation presents the chemical composition of wheat straw, which was used for research. Methods of cooking wheat straw stalks, determination of paper-forming properties of cellulose, production of packaging types of paper, research of composition of spent solutions and sorption capacity of oxidative lignin are given. Methods and devices for quality control of cellulose and cardboard and paper products, as well as methods of mathematical processing of research results are presented. The third section is devoted to the development of modes of producing straw cellulose by oxidative-organosolvent methods of delignification.

The third section is devoted to the development of modes for obtaining straw cellulose by oxidative-organosolvent methods of delignification.

Peroxoformic method (POF), cooking in the system acetic acid - water - hydrogen peroxide (AP) and cooking in the system acetic acid - water - hydrogen peroxide - alcohol (APA) were studied as methods of delignification of vegetable raw materials. Titanium oxide, sodium tungstate and sodium molybdate were used as catalysts for their intensification.

According to the obtained experimental data, mathematical processing was performed to establish the optimal conditions of the delignification process. The morphological features of the obtained oxidative - organosolvent straw cellulose were established by the method of scanning electron microscopy. From the lignin - carbohydrate diagram it is established that by increasing the efficiency of lignin removal from wheat straw, the studied methods are located in the following row: POF - AP - APA.

The analysis of the washing waters formed after APA of cooking of stalks of wheat straw is carried out. It is established that according to quality indicators they can be reused for technological needs.

The fourth section is devoted to the study of the use of waste solutions. Showed the possibility of using 10% of spent lye in the composition of fresh cooking solution without significant deterioration of the quality of straw pulp. A scheme for regeneration of cooking solution components after delignification of wheat straw in the system "acetic acid - water - hydrogen peroxide - ethyl alcohol" is proposed, which provides for their use in a closed cycle, which significantly reduces the consumption of chemical reagents and industrial waste.

The fifth section examines the paper-forming properties of the obtained cellulose in the composition of packaging types of paper: wrapping paper, paper for packaging food on vending machines, paper - bases for parchment. The general basic technological scheme of the process of obtaining straw cellulose in the system "acetic acid - water - hydrogen peroxide - ethyl alcohol" is given. Feasibility study of the practical implementation of the results obtained from the introduction of OPS method of obtaining straw pulp. It is shown that the payback period does not exceed the normative indicators for the industry and is 6.4 years, the expected economic effect from the introduction of the proposed method of delignification of vegetable raw materials is about 76.016 million UAH.

According to the research results, 16 scientific works have been published, including 6 articles. Of which 1 article in the journal, which is part of the international scientometric database Scopus, 2 articles in publications that are included in scientometric databases (including 1 article in a foreign periodical, which is part of the European Union), 3 articles in professional journals B. 1 patent of Ukraine for a utility model and 9 abstracts of conference reports were issued. The research results were presented at scientific and technical conferences, including 2 foreign ones (countries: Bulgaria, Austria).

Keywords: wheat straw, oxidative - organosolvent methods of delignification, yield, residual lignin content, cellulose, selectivity, catalyst, regression equation, optimization, spent liquor, sorption, packing paper

Список публікацій здобувача

Статті:

1. Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Солом'яна целюлоза в композиції пакувального паперу. Вісник НТУУ «КПІ». 2017; 1(16): 96-101. *(Особистий внесок дисертанки: досліджувала фізико-механічні показники одержаної пероксомурашиної солом'яної целюлози в композиції пакувальних видів паперу та брала участь у написанні статті)*

2. Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ, Галиш ВВ, Ніколайчук АА. Сорбційні властивості орґано-сольвентного лігніну щодо метилового синього. Вісник НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського». 2020; 2(19): 47-58. *(Особистий внесок дисертанки: досліджувала сорбційну здатність окисно-орґаносольвентного лігніну та брала участь у написанні статті)*.

3. Trembus I, Semenenko N. Oxidative-organosolvent delignification of wheat straw. Технічні науки та технології. 2020; 1(19): 250-256. *(Особистий внесок дисертанки: експериментально досліджувала окисно-орґаносольвентний спосіб одержання целюлози та її паперотворні властивості та брала участь у написанні статті)*

4. Barbash V, Trembus I, Sokolovska N (Semenenko N). Performic pulp from wheat straw. Cellulose chemistry and technology. 2018; 52(7-8): 673-680. (Scopus) *(Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів (співвідношення варильних реагентів та їх концентрацію, температуру та тривалість варіння) окисно-орґаносольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі мурашина кислота-пероксид водню та брала участь у написанні статті)*

5. Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. Wshodnioeuropejskie

Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal. 2018; 2(30.2): 61-66.
(Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів (витрати та концентрацію окисника, температуру та тривалість варіння) окисно-органосольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню, порівнювала досліджений спосіб з класичним пероксооцтовим варінням та брала участь у написанні статті)

6. Соколовська НВ (Семененко НВ), Конотопчик АВ, Трембус ІВ. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти. Молодий вчений. 2019; 1(65): 282-286.
(Особистий внесок дисертанки: проводила дослідження основних технологічних параметрів нового двоступеневого окисно-органосольвентного способу делігніфікації січки пшеничної соломи в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню-етиловий спирт та брала участь у написанні статті)

Патент на корисну модель:

7. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Соколовська НВ (Семененко НВ). Спосіб отримання окисно-органосольвентного волокнистого напівфабрикату. Деклараційний патент на корисну модель № 116587 від 25.05.2017. бюл. № 10, 2017 р. (Особистий внесок дисертанки: проводила патентний пошук найближчих аналогів, брала участь у підготовці патенту)

Тези доповідей:

8. Попадинець АВ, Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ. Окисно-органосольвентне варіння пшеничної соломи. Матеріали XIII міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2017 листопад 29-30; Київ. Київ 2017, с. 74-75 (Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез).

9. Попадинець АВ, Соколовська НВ (Семененко НВ), Трембус ІВ. Вплив вмісту відпрацьованих щолоків на показники якості солом'яної

целюлози. Матеріали XV міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2018 листопад 28-29; Київ. Київ 2018, с. 155-156 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

10. Соколовська НВ (Семененко НВ), Конотопчик АВ, Стечак ІА, Трембус ІВ. Папір із солом'яної целюлозию. Матеріали науково-практичної конференції “Гуманітарні та природничі науки: актуальні питання”; 2019 жовтень 25-26; Івано-Франківськ. Івано-Франківськ 2019, с. 137-139 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

11. Sokolovska NV (Semenenko NV), Konotopchik AV, Trembus IV. The influence of the use of oxide-organosolvent spent liquor on the quality of pulp from straw. Матеріали VI міжнародна науково-практичної конференції “Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти”; 2019 листопад 14-15; Київ. Київ 2019, с. 55-57 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

12. Trembus I, Semenenko N, Tinytska Y. Microscopic investigation of oxidative-organosolvent straw cellulose. XV international scientific and practical conference “Modern science and practice”; 2020 may 4-5; Bulgaria. Bulgaria 2020, p. 53-55 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

13. Trembus I, Semenenko N, Tinytska Y. Prospects for the development of modern science and practice. XVI international scientific and practical conference “Prospects for the development of modern scientific and practical”; 2020 may 11-12; Austria. Austria 2020, p. 117-119 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

14. Семененко НВ, Свінціцький О, Трембус ІВ. Отримання солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота-пероксид водню-етиловий спирт». Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції (для

студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 153-155 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

15. Sokolovska N (Semenenko N), Halysh V, Trembus I. Agricultural residues delignification. Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів і молодих вчених) “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 139-141 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

16. Соколовська НВ (Семененко НВ), Галиш ВВ, Ніколайчук АА, Трембус ІВ. Сорбція метиленового синього органосольвентним лігніном. Матеріали XXI міжнародної науково-практичної конференції “Екологія. Людина. Суспільство.”; 2020 травень 21-22; Київ. Київ 2020, с. 231-234 (*Особистий внесок дисертанки: приймала участь у проведенні експерименту та написання тез*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ОДИНИЦЬ.....	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ.....	27
1.1 Сучасний стан вітчизняної целюлозно – паперової промисловості...	27
1.2 Особливості анатомічної, мікроскопічної будови та хімічного складу сільськогосподарських рослин.....	30
1.3 Окисно – органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини.....	36
1.3.1 Отримання волокнистого напівфабрикату з використанням пероксикарбонових кислот.....	39
1.3.2 Хімізм окисно – органосольвентних варінь.....	42
1.3.3 Каталізатори в окисно – органосольвентних варіннях.....	44
1.4 Застосування окисно – органосольвентної целюлози для виробництва паперу.....	47
1.5 Шляхи застосування окисного лігніну.....	52
1.6 Вибір напрямку досліджень.....	55
Висновки до розділу 1.....	58
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	60
2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини.....	60
2.2 Методи досліджень.....	61
2.2.1 Методи одержання солом’яного волокнистого напівфабрикату	61
2.2.2 Дослідження відпрацьованих розчинів.....	64
2.2.3 Оцінка сорбційної здатності твердого залишку.....	65
2.3 Методики та прилади контролю якості сировини, волокнистих напівфабрикатів та паперової продукції.....	68
2.4 Математична обробка результатів експерименту.....	70

РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ОКИСНО - ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНИМИ СПОСОБАМИ ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ.....	75
3.1 Пероксомурашиний спосіб делігніфікації.....	76
3.2 Делігніфікація в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню...	87
3.3 Делігніфікація в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт.....	99
3.4 Мікроскопічне дослідження окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів.....	113
3.5 Лігнін – вуглеводна діаграма.....	117
Висновки до розділу 3.....	119
РОЗДІЛ 4. ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВАРИОТНИХ РОЗЧИНІВ.....	121
4.1. Регенерація відпрацьованого варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи надкислотами.....	121
4.2 Напрямки використання відпрацьованого варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі «оцтова кислота вода – пероксид водню – етиловий спирт».....	122
4.3 Сорбційна здатність окисного лігніну.....	128
4.4 Інфрачервона спектроскопія окисного лігніну.....	137
Висновки до розділу 4.....	140
РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ ПАПЕРОТВОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКИСНО – ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНОЇ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ..	141
5.1 Одержання обгорткового паперу.....	143
5.2 Одержання паперу для пакування харчових продуктів на автоматах	144
5.3 Одержання паперу - основи для харчового пергаменту.....	146
5.4 Технологічна схема виробництва окисно – органосольвентної солом'яної целюлози.....	148

5.5 Техніко-економічна оцінка виробництва окисно-органосольвентної солом'яної целюлози.....	152
Висновки до розділу 5.....	157
ВИСНОВКИ.....	158
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	161
Додаток А. ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗНАЧЕНЬ.....	176
Додаток Б. ЕМПІРИЧНІ ФОРМУЛИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ГРАФІЧНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ.....	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ОДИНИЦЬ

Абс. сух. сировина	-	абсолютно-суха сировина
Абс. сух. целюлоза	-	абсолютно-суха целюлоза
MILOX або ПОМК-		пермурашиний спосіб делігніфікації
ВНФ	-	волокнистий напівфабрикат
ОП-		варіння в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню
ОПС-		варіння в системі оцтова кислота-вода-пероксид водню-етиловий спирт
ПОК		пероксооцтовий спосіб делігніфікації
МК		мурашина кислота
ОК		оцтова кислота
На		натронний спосіб делігніфікації
Н-Су		нейтрально – сульфітний спосіб делігніфікації
ЦПП		целюлозно – паперова промисловість
°ШР	-	градус Шоппер-Ріглера
ЦРА-		центробіжно-розмелювальний апарат
ЛРК-		лабораторний розмелювальний комплекс
ЛА	-	листовідливний апарат
Са-		невибілена сульфітна листяна целюлоза
Су-		вибілена сульфатна хвойна целюлоза
ООЦ-		окисно-органосольвентна целюлоза
СЖВ	-	смоли, жири, воски
НДРС	-	недеревна рослинна сировина
к.п.п.	-	кількість подвійних перегинів
СЕМ-		скануюча електронна мікроскопія
РЕМ		растровий електронний мікроскоп
ІЧ	-	спектроскопія- інфрачервона спектроскопія

Сл селективність
СД ступінь делігніфікації
СВВ ступінь вилучення вугливоднів
ОПТ оптимальність процесу

ВСТУП

Актуальність теми. Зростання попиту на різні види паперу, картону та інші види целюлозно-паперової продукції, а також дефіцит деревної сировини, з якої вони в основному виготовляються, призводить до потреби розширення сировинної бази целюлозо-паперового промисловості (ЦПП) за рахунок використання найбільш поширеного і, що дуже важливо, щорічно відновлюваного матеріалу – однорічних рослин та відходів сільського господарства.

Щорічні ресурси, наприклад, тільки пшеничної соломи, за даними Міністерства аграрної політики України, складають близько 20 млн т на рік, які можуть бути використані підприємствами целюлозно-паперової галузі для одержання ВНФ [1].

Саме відсутність сировинної бази є основним бар'єром для збільшення обсягів виробництва, розширення асортименту продукції вітчизняної паперової галузі та заміщення імпорту. Вступ України до СОТ дає усі підстави стверджувати, що існують об'єктивні передумови для подальшого розвитку вітчизняної ЦПП та збільшення випуску паперу і картону.

У виробництві паперу і картону використовуються такі волокнисті напівфабрикати як целюлоза, макулатура та деревна маса. Домінуючими способами одержання целюлози у світовій практиці є сульфатний і сульфітний методи, які, разом з тим, залишаються у ЦПП головним джерелом забруднення довкілля за рахунок потрапляння меркаптанів, сірководню, діоксинів, фуранів у повітря та водоймища [2].

Тому необхідно розробляти нові більш екологічно безпечні способи делігніфікації рослинної сировини в різних органічних середовищах в присутності окисника, так звані окисно – органосольвентні способи делігніфікації. Вони дозволяють суттєво зменшити забруднення довкілля. Органічні розчинники, які використовуються для делігніфікації рослинної сировини, належать до одного або різних класів органічних сполук

(одноатомні та багатоатомні спирти, карбонові кислоти, кетони, етери та естери, феноли). В якості окисників використовують молекулярний кисень, пероксид водню або азотну кислоту різної концентрації [3].

Органосольвентні варіння з використанням воднево – спиртових розчинів діоксиду сірки, запропоновані Примаковим С. П., дозволяють успішно проводити процес делігніфікації різних порід деревини [4]. В якості альтернативи сульфатному способу делігніфікації рослинної сировини такими вченими, як Барбаш В.А., Трембус І.В. був досліджений лужно-сульфітно-спиртовий процес варіння з використанням в якості органічного розчинника метанолу, а в якості каталізатора – антрахінону, так званий ASAM процес [5-6]. Також вченими проводилися дослідження з одержання целюлози з недеревної рослинної сировини перексооцтовою кислотою [7-9]. Але застосування більшості з органічних розчинників за використання органосольвентних варінь супроводжується досить високими температурами (160 - 200 °С) та тиском (100 - 3000 кПа) і тільки деякі розчинники, такі як надкислоти (пероксомурашина та перексооцтова) дозволяють проводити варіння рослинної сировини за атмосферного тиску і температур до 100 °С.

Технології окисно-органосольвентних варінь хвойної та листяної деревини достатньо широко висвітлені в літературі на відміну від одержання волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини (НДРС), насамперед, пшеничної соломи. Тому розробка екологічно безпечних окисно-органосольвентних технологій одержання вибіленої солом'яної целюлози та використання її у ЦПП є важливою науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням програми Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової галузі «УкрПапір» "Розробка стратегічної програми розвитку целюлозно-паперової промисловості України на період до 2020 року".

Деякі результати досліджень були отримані в ході виконання держбюджетної науково-дослідної роботи №2833-п.

"Розробка і застосування екологічно безпечних технологій отримання наноцелюлози. Продуктів хімічних і фармацевтичних виробництв із недеревної рослинної сировини", № держреєстрації **0104U000856** (2015–2016 р.р.). Замовник – Міністерство освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. *Мета дисертаційної роботи* полягає у розробці нових екологічно безпечних технологій одержання із пшеничної соломи окисно-органосольвентними способами делігніфікації целюлози, її використання в композиції пакувального паперу та комплексне використання відпрацьованих щолоків.

Для досягнення вказаної мети було поставлено наступні задачі:

1. Дослідити вплив основних технологічних параметрів – співвідношення, витрати та концентрації делігніфікуючих реагентів, тривалості та температури варіння, вмісту каталізатора на показники якості солом'яної целюлози.
2. Одержати математичні моделі процесу окисно-органосольвентних варіннь пшеничної соломи з використанням методів математичного планування експерименту.
3. Визначити показники вибіркості розчинення лігніну для досліджених способів делігніфікації пшеничної соломи.
4. Дослідити паперотворні властивості одержаної окисно-органосольвентної солом'яної целюлози.
5. Розробити технології використання окисно-органосольвентної целюлози у виробництві обгорткового паперу, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту.
6. Запропонувати шляхи використання відпрацьованих щолоків, утворених в процесі делігніфікації пшеничної соломи.
7. Дослідити сорбційну здатність окисно-органосольвентного лігніну.

Об'єкт дослідження – процеси одержання целюлози із пшеничної соломи, вилучення твердого залишку з відпрацьованих щолоків та виготовлення пакувальних видів паперу.

Предмет дослідження – визначення технологічних параметрів процесів одержання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, умов їх використання в процесах виготовлення пакувальних видів паперу, параметрів процесів переробки та утилізації відпрацьованих щолоків, промивних та підсіткових вод.

Методи дослідження. Для визначення хімічного складу рослинної сировини, показників якості солом'яної целюлози, а також паперу на їх основі, використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу.

Для одержання математичних залежностей показників якості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози від її технологічних параметрів використовували метод повного факторного експерименту, а для пошуку оптимальних значень технологічних параметрів процесу одержання солом'яних ВНФ – метод багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона.

Визначення сорбційної здатності окисного лігніну проводили з використанням метиленового синього. Інфрачервоний спектр (ІЧ) окисного лігніну реєстрували на спектрофотометрі “Specord M80” (“Carl Zeiss”, Німеччина) в діапазоні 300–4000 cm^{-1} .

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше:

- визначено залежність показників якості одержаної солом'яної целюлози від основних технологічних параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи різними окисно – органосольвентними способами варіння: співвідношення, витрати та концентрації делігніфікуючих реагентів, температури і тривалості процесу, використання каталізаторів – $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 ;

- розраховано вибірковість розчинення лігніну для досліджених окисно – органосольвентних способів одержання солом'яної целюлози;
- розроблено новий спосіб та визначено закономірності процесу отримання целюлози із пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода» з використанням вольфрамату натрію в якості каталізатора;
- визначено умови та встановлено залежності між параметрами процесів вилучення з відпрацьованих щолоків окисного лігніну, визначено його сорбційні властивості;
- встановлено паперотворні властивості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози та експериментально обґрунтовано композиційний склад паперу обгорткового, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та паперу – основи для харчового пергаменту з використанням солом'яної целюлози, показники якості яких задовольняють вимогам чинних стандартів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена технологія одержання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози дозволяє зменшити обсяги використання деревини в ЦПП; енергетичні витрати на підготовку рослинної сировини до варіння, на стадіях варіння і розмелювання ВНФ та зменшити екологічне навантаження на довкілля; комплексно використовувати відпрацьовані щолоки; частково або повністю замінити деревну целюлозу на солом'яні ВНФ в композиції пакувальних видів паперової продукції.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес при викладанні курсу лекцій «Хімія деревини та синтетичних полімерів», «Технологія целюлози» та «Хімічна переробка недеревної рослинної сировини», при виконанні нових лабораторних робіт з курсу «Методи досліджень процесів одержання та переробки волокнистих напівфабрикатів», магістерських і дипломних робіт студентів спеціальності 161 «Хімічні

технології та інженерія» кафедри екології та технології рослинних полімерів НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Особистий внесок здобувача. Аналіз проблеми, постановка задач і вибір методів дослідження проведено спільно з науковим керівником дисертації. Здобувачем одержано експериментальні дані з визначенням хімічного складу пшеничної соломи, впливу основних технологічних параметрів на процес одержання солом'яної целюлози різними окисно – органосольвентними способами делігніфікації та проведено математичну обробку результатів. Автором запропоновано методику вилучення сухого твердого залишку з відпрацьованих щолоків та встановлено його сорбційну здатність. Експериментально підтверджено композиційний склад паперу з використанням солом'яної целюлози та оформлено результати експериментальних досліджень у вигляді опублікованих статей, тез доповідей та патенту [10-14]. Теоретичні обґрунтування результатів роботи проведено разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях:

- XIII міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 29-30 листопада, 2017 р.;
- XV міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 28-29 листопада 2018 р.;
- науково-практичній конференції «Гуманітарні та природничі науки: актуальні питання.», Івано-Франківськ, 25-26 жовтня, 2019 р.;
- VI міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 14-15 листопада, 2019 р.
- XV international scientific and practical conference Modern science and practice, Barna, Bulgaria, 4-5 may, 2020 p.;

- XVI international scientific and practical conference Scientific and practical, Austria, Graz, 11-12 may, 2020 p.;
- XVIII міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 21-22 травня, 2020 р.;
- XVIII міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання», Київ, 21-22 травня, 2020 р.;
- XXI міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство.», 21-22 травня, 2020 р.

РОЗДІЛ 1

ЗАСТОСУВАННЯ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ В ЦЕЛЮЛОЗНО – ПАПЕРОВІЙ ГАЛУЗІ

1.1 Сучасний стан вітчизняної целюлозно–паперової промисловості

Один з основних факторів розвитку суспільства в розвинених країнах світу є рівень споживання паперу і картону на душу населення. В країнах Західної Європи він становить 160 кг на рік, а у США – 330 кг [15]. В країнах, які розвиваються, середнє споживання паперу і картону на душу населення приблизно становить 20 кг на рік. Це є менше на 30 – 40 кг на особу, які вважають мінімальним рівнем, необхідним для задоволення основних потреб [16-17].

Огляд літературних джерел та розрахунок фахівців Асоціації українських підприємств ЦПП «УкрПапір» [17] свідчить про динаміку зміни споживання паперу і картону та виробництво картонно – паперової продукції на душу населення (рис. 1.1). Як видно із даних рис. 1.1, лише у 2007 році в Україні рівень споживання паперу і картону на душу населення досягнув показника 1990 року (32 кг/особу), коли він дорівнював середньосвітовому споживання картонно – паперової продукції [17]. За умов світової економічної кризи 2008 – 2010 років споживання і виробництво картонно – паперової продукції зменшилося, але за період з 2009 – 2013 роки обсяг споживання паперу і картону населення зріс від 28,1 до 33,1 кг/особу, а виробництво паперу і картону зросло в даний період від 17,7 до 21,2 кг/особу [18].

Серед основних факторів, які впливають на нестабільний стан підприємств вітчизняної ЦПП, можна віднести: відсутність відповідної законодавчої бази забезпечення внутрішнього ринку картонно – паперовою продукцією; стан економіки держави і підприємств ЦПП; рівень забезпечення підприємств галузі сировиною; ефективність дій власників і управлінців підприємств щодо їхнього технічного переоснащення; рівень

середньої заробітної плати; асортимент, якість і маркетинг картонно – паперової продукції [17].

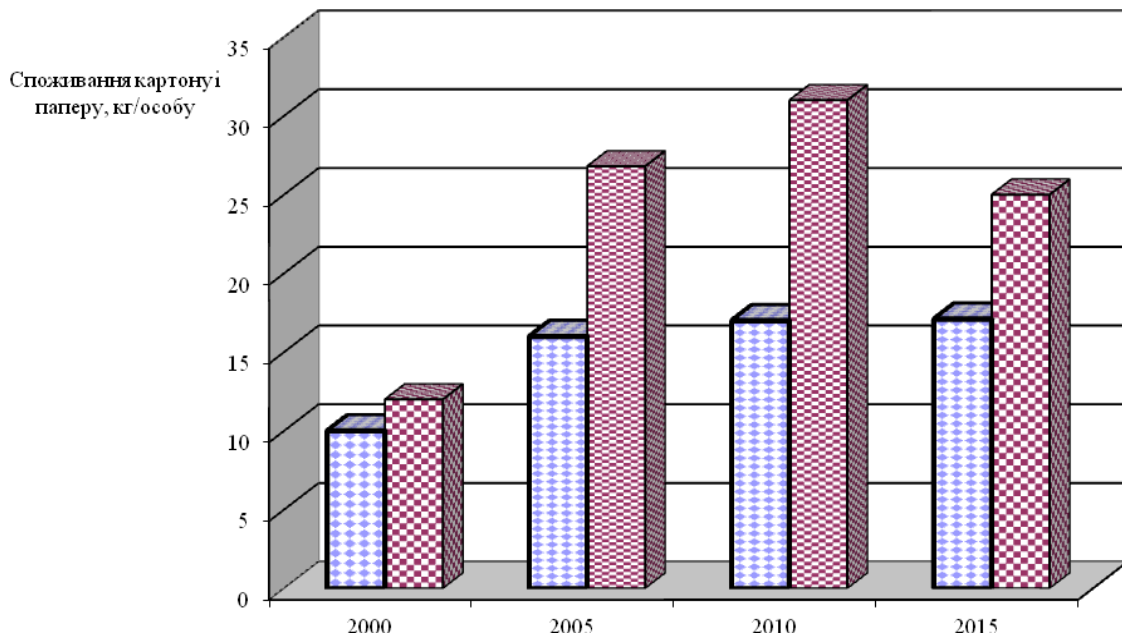


Рисунок 1.1 – Споживання (♦) та виробництво (■) паперу і картону на душу населення України по роках [17]

Український ринок картонно – паперової продукції, за висновками зарубіжних експертів, вважається досить перспективним для залучення і отримання реального прибутку.

На сьогодні на українському ринку картонно – паперової продукції є достатньо невирішених проблем, розвиток яких є дуже важливим для інвесторів. Найбільш ефективними напрямками інвестування може бути розвиток виробництва такої продукції, як [19, 20]:

- волокнисті напівфабрикати (ВНФ) для виробництва картонно – паперової продукції на основі однорічних рослин (солома злакових культур тощо);

- друкарські види паперу;

- папір для пакування харчових продуктів;

- підпергамент;
- перфорований папір для формулярів;
- офісний папір для принтерів та ксероксів;
- мішковий папір.

Але на заваді є ряд наукових проблем, які виникають на вітчизняних ЦПП і вимагають їх вирішення. Серед головних причин низького рівня вітчизняного виробництва паперу та картону залишається відсутність власної сировинної бази для підприємств галузі. Такий стан змушує підприємства ЦПП орієнтуватися на використання вторинної сировини, а саме макулатури, якість якої з року в рік погіршується. Такий недолік у сировинній базі галузі не дозволяє виробляти в необхідній кількості і якості продукцію, що користується великим попитом [21].

Відсутність власного виробництва первинних ВНФ призводить до того, що 90 % паперу для друку, письма та газетного паперу імпортується. До 2020 року споживання паперу і картону прогнозується обсягом 2,8 млн. т, а виробництво повинне досягти рівня 1,6 млн. т, що забезпечить значне насичення внутрішнього ринку. Для реалізації стратегічного завдання галузі необхідно до 2020 року мати підприємства загальною потужністю не менше 270 тис. т первинних ВНФ [22].

Проблема сировинного забезпечення галузі, безумовно, не нова, вирішення якої полягає в створенні в Україні потужностей з випуску целюлози, проте економічний стан країні не дозволяє її вирішити.

В Україні для потреб меблевої, деревообробної, будівельної, целюлозно – паперової та хімічної галузей промисловості щорічно заготовляється близько 15 млн. м³ деревини та імпортується для покриття дефіциту ще близько 7 млн. м³ [23]. Тому для країн перспективним є саме використання недеревної рослинної сировини. Щорічно на території нашої країни в залежності від урожайності злакових культур утворюється близька 20 – 30 млн. т соломи, з якої 75-85 % залишається на полях і згодом переорюється або спалюється [1]. Використання у ЦПП навіть 20 % із

щорічного невикористаного обсягу соломи злакових культур дасть змогу отримати від 1 до 3 млн. т ВНФ для виробництва паперу та картону [1]. Використання даної кількості ВНФ у виробництві призведе до збільшення споживання паперу та картону на одну особу на 10 – 65 кг, що наблизить Україну до рівня розвинутих країн світу [1].

Тому розробка способів і технологічних засад одержання волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини для ЦПП є актуальною науково – технічною задачею.

1.2 Особливості анатомічної, мікроскопічної будови та хімічного складу сільськогосподарських рослин

У сучасних умовах господарювання в Україні особливої актуальності набуває питання створення власної сировинної бази.

Серед переваг використання ВНФ з відходів сільського господарства у виробництві паперу і картону потрібно відзначити наступне: підвищення економічності виробництва, зниження енерговитрат на розмелювання в середньому на 25 – 30 %, зменшення в два рази витрат клеїв при виготовленні паперу [25-26].

Так, целюлозно-паперова промисловість Китаю використовує 30 % недеревної целюлози в загальному обсязі виробництва [18]. У США та Канаді переробляють соломку льону та конопель для виробництва целюлози з метою одержання філігранних та інших тонких видів паперу, які потребують підвищеної міцності. Даний вид целюлози використовують для одержання якісного паперу, а також грошових знаків [27]. Загальновідомо, що сировиною для одержання паперу є однорічні волокнисті рослини, такі як бавовна, льон, коноплі, рамі, джут та солома злакових культур: пшениці, жита, рису [20]. Але способи одержання целюлози з деревини непридатні для отримання целюлози з однорічних рослин через різницю в анатомічній будові та хімічному складі. Отже, для одержання целюлози з однорічних рослин необхідно провести ретельний аналіз існуючих способів та

експериментально визначити технологію первинної підготовки стебел до хімічної обробки [19, 25].

За вмістом основних компонентів та довжиною волокон НДРС поділяють на дві групи. До першої належать волокна рослинної сировини, що містять 75 – 85 % целюлози, 1 – 2 % лігніну. Вони мають міцні та довгі волокна розміром більше 7 мм (бавовна, луб'яні волокна льону та конопель). З такої сировини виготовляють спеціальні високоякісні цінні види паперу та целюлозу для хімічного перероблення [18].

До другої групи належить рослинна сировина, яка містить 35 – 62 % целюлози, 10 – 25 % лігніну та 18 – 36 % пентозанів. Волокна в неї коротші за волокна першої групи та хвойної деревини (довжина 0,3 – 2 мм). Для цієї групи сировини потрібна складніша хімічна переробка. Волокнисті напівфабрикати, які отримують з неї придатні для виробництва масових видів паперу та картону [18].

Однорічні рослини містять менш однорідні волокна, ніж деревина. Стебла злакових культур захищені епідермісом, що складається з мертвих плоских лускуватих клітин з зубчатими краями, якими вони з'єднуються одна з одною. Під епідермісом розташовані луб'яні волокна (до 50 %), що являють собою довгі, тонкі стрічкоподібної форми клітини з загостреними кінцями. Вони нагадують за своєю формою волокна лібриформу листяної деревини. Середня довжина луб'яних волокон соломи становить 1 – 1,5 мм, середнє співвідношення довжини до ширини (50 – 100) : 1, такі волокна мають гарні паперотворні властивості. Але в однорічних рослинах міститься до 50 % менш цінних з погляду паперового виробництва коротких клітин покривного шару – епідермісу, паренхімних, судинних, спіральних та інших клітин [18, 26]. Присутність цих клітин зменшує однорідність паперу та характеристики його якості [18, 26].

Для більшості представників НДРС середня довжина волокон близька до довжини волокон деревини листяних порід. Але слід зазначити, що вона

менша середньої довжини волокон хвойної деревини і деяких технічних культур (табл. 1.1) [18, 26].

Таблиця 1.1 – Розміри рослинних волокон [18, 26]

Сировина	Довжина l , мм	Ширина b , мкм	Відношення l до b
Хвойна деревина	1,3 – 5,6	17 – 47	76 – 120
Листяна деревина	0,8 – 1,7	17 – 45	40 – 80
Пшенична солома	0,3 – 2,0	10 – 17	20 – 110

За шириною волокна однорічних рослин у 1,7 – 2,6 рази тонші за волокна хвойної деревини. Відношення довжини волокон до їхньої ширини у однорічних рослин і в деревині мають однаковий порядок. Менші довжина і товщина волокон недеревної рослинної сировини негативно впливають на фізико-механічні показники одержаних з них ВНФ [18, 20, 26].

Наземна частина злакових культур складається з стебла, листя і колосу. Відносний вміст морфологічних частин рослин може коливатися в залежності від виду і сорту рослини, вегетативного періоду, місця вирощування та способу збору [25]. Солома пшениці не виняток і також складається з різних анатомічних елементів (рис. 1.2) [25 - 27].

В значній кількості зустрічаються клітини епідермісу, які відрізняються за формою і величиною. Характерними їх особливостями є наявність вічок, поодиноких пор і зубчатих країв. Клітини епідермісу залишаються здерев'янілими після варіння, внаслідок чого збільшується засміченість паперу.

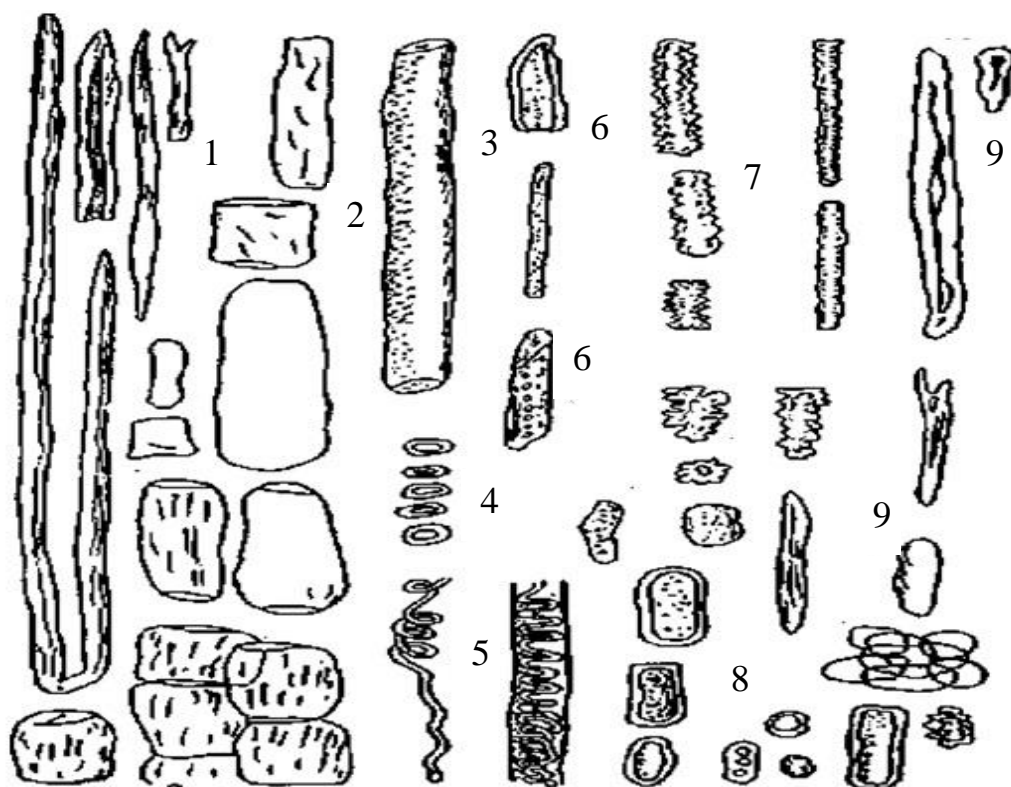


Рисунок 1.2 – Анатомічні елементи різних частин соломини: 1 – луб'яні волокна; 2 – паренхімні клітини; 3 – сітчасті судини; 4 – кільцеві судини; 5 – спіральні судини; 6 – здеревілі прозенхімні клітини; 7 – клітини епідермісу; 8 – паренхімні клітини волоті; 9 – клітини вузлів стебла

Основну масу елементів злакових культур складають вузькі товстостінні і тонкостінні волокна. Вони за своїми розмірами цілком відповідають вимогам перероблення рослинної сировини на різні види целюлозно-паперової продукції.

У соломи пшениці на поперечному зрізі провідні пучки розміщені двома колами – одне на периферії, а інше в основній паренхимі. На поперечному зрізі міжвузля соломини пшениці видно три системи тканин: епідермальну, основну і провідну (рис. 1.3) [28].

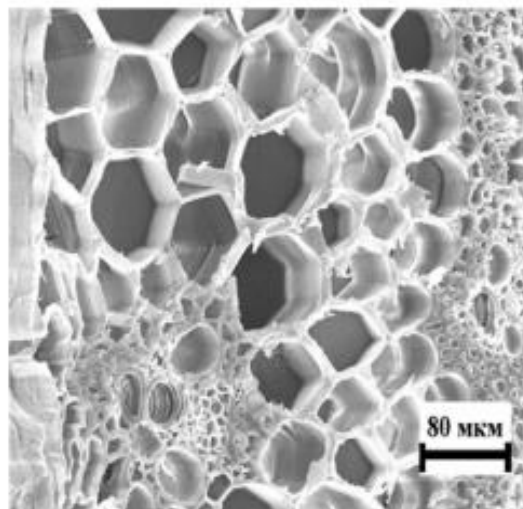
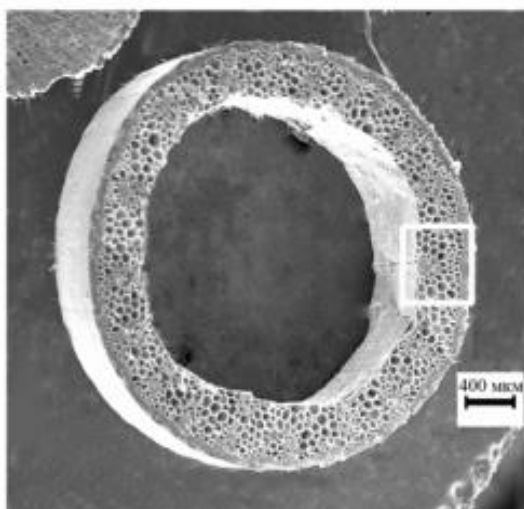


Рисунок 1.3 – Поперечний зріз соломини пшениці

Для соломи пшениці характерне розташування провідних пучків двома колами. Під епідермісом є суцільний циліндр склеренхіми, в яку занурені провідні пучки зовнішнього кола. Тяжі волокон, розташованих з зовнішнього боку цих пучків, доходять до епідермісу. До центру від склеренхімного кільця розташована основна паренхіма, в яку занурені провідні пучки. Центральна частина паренхіми утворює серцевину соломини пшениці, яка перетворюється в міжвузля під час подовження стебла. Провідні пучки складаються з елементів флоєми, ксилеми та паренхіми і оточені кільцем склеренхіми [28]. Слід зазначити, що товщина стінок клітин і розмір порожнин варіюється від дуже широких до вузьких. Значну частину (30 %) складають судини трьох типів: пористі, із спіральними потовщеннями і з кільчастими потовщеннями. Зазвичай під час варіння судини з кільчастими потовщеннями руйнуються і залишаються стійкіші до хімічних реагентів вторинні кільчасті потовщення. Крім судин зустрічаються трахеїди зі східчастими порами [28].

Великий відсоток становлять паренхімні клітини. Вони дуже різноманітні як за формою, так і за розмірами: від коротких у формі барилиць до видовжених. Часто зустрічаються і перехідні форми [28].

За хімічним складом різні морфологічні частини НДРС не рівноцінні за значимістю для ЦПП (табл. 1.2). У відходах сільського господарства та однорічних рослинах найбільшу цінність для ЦПП являє собою стебло [18, 20].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад рослинної сировини, % [18, 20, 28]

Сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність у		СЖВ	Пентозани	Зольність
			Воді	NaOH			
Ялина	46,1	28,5	7,3	18,3	2,93	10,7	0,18
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,47
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,22	26,7	6,65
Стебло	46,2	18,6	6,0	36,2	4,59	26,4	4,18
Листя	42,3	15,2	9,8	40,1	6,51	27,4	9,42
Колос	39,0	17,6	12,0	42,2	6,98	31,2	8,60

Вміст целюлози та довжина елементарних волокон в ньому найбільші, а вміст золи – найменший. Інші морфологічні частини цих видів сировини (листя, суцвіття, колосся) менш цінні, а інколи навіть і шкідливі, в основному через високу зольність. Перш за все це оксид кремнію, який призводить до великих технологічних ускладнень під час виробництва ВНФ і знижує їхню якість [26, 28, 29]. Велика кількість пентозанів у складі стебел пшениці дає підстави стверджувати, що волокнисті напівфабрикати з них добре розмелюються і мають хороші паперотворні властивості [30, 31]. Основним фактором, який визначає можливість використання рослинної сировини для потреб ЦПП є вміст целюлози, а в стеблах пшениці її міститься більше 44 %, тому можна стверджувати про їх придатність для одержання ВНФ [30, 31].

1.3 Окисно – органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини

Пошук принципово нових безвідходних технологій отримання целюлози ведеться в самих різних напрямках, що включають біологічний синтез целюлози, ферментативну делігніфікацію деревини та сольволізну делігніфікацію в органічних розчинниках [32, 33].

Сольволізні способи делігніфікації дають можливість утилізувати геміцелюлози деревини і виділяти реакційноздатний лігнін, який легко переробляється в цінні хімічні продукти. Процеси сольволізного варіння характеризуються значно меншою тривалістю, ніж традиційні, що дозволяє їх здійснювати в невеликих трубних апаратах типу Пандія. Органічні розчинники регенеруються шляхом відгону при невеликих витратах енергії. Рециркулювання органічних розчинників зменшує обсяг відпрацьованих варильних розчинів, що знижує загальні капітальні витрати, а відсутність стоків робить сольволізну технологію екологічно чистою. Сольволізна технологія дозволяє будувати екологічно чисті установки невеликої продуктивності, які максимально наближені до джерел сировини [34 - 36].

Більшість варінь з використанням органічних розчинників проводиться в водоорганічному середовищі з утворенням бінарних водно-органічних сумішей. Розчинники, що використовуються для делігніфікації, відносяться до різних класів органічних сполук (одноатомні та багатоатомні спирти, феноли, карбонові кислоти, прості і складні ефіри, кетони, аміни, сульфоксиди). Вони суттєво відрізняються за своїми властивостями і характером взаємодії з компонентами деревини. В табл. 1.3 наведено деякі органічні розчини, які використовуються для одержання ВНФ [35 - 45].

Класифікацію органосольвентних способів варіння наведено на рис. 1.4 [34, 35, 37].

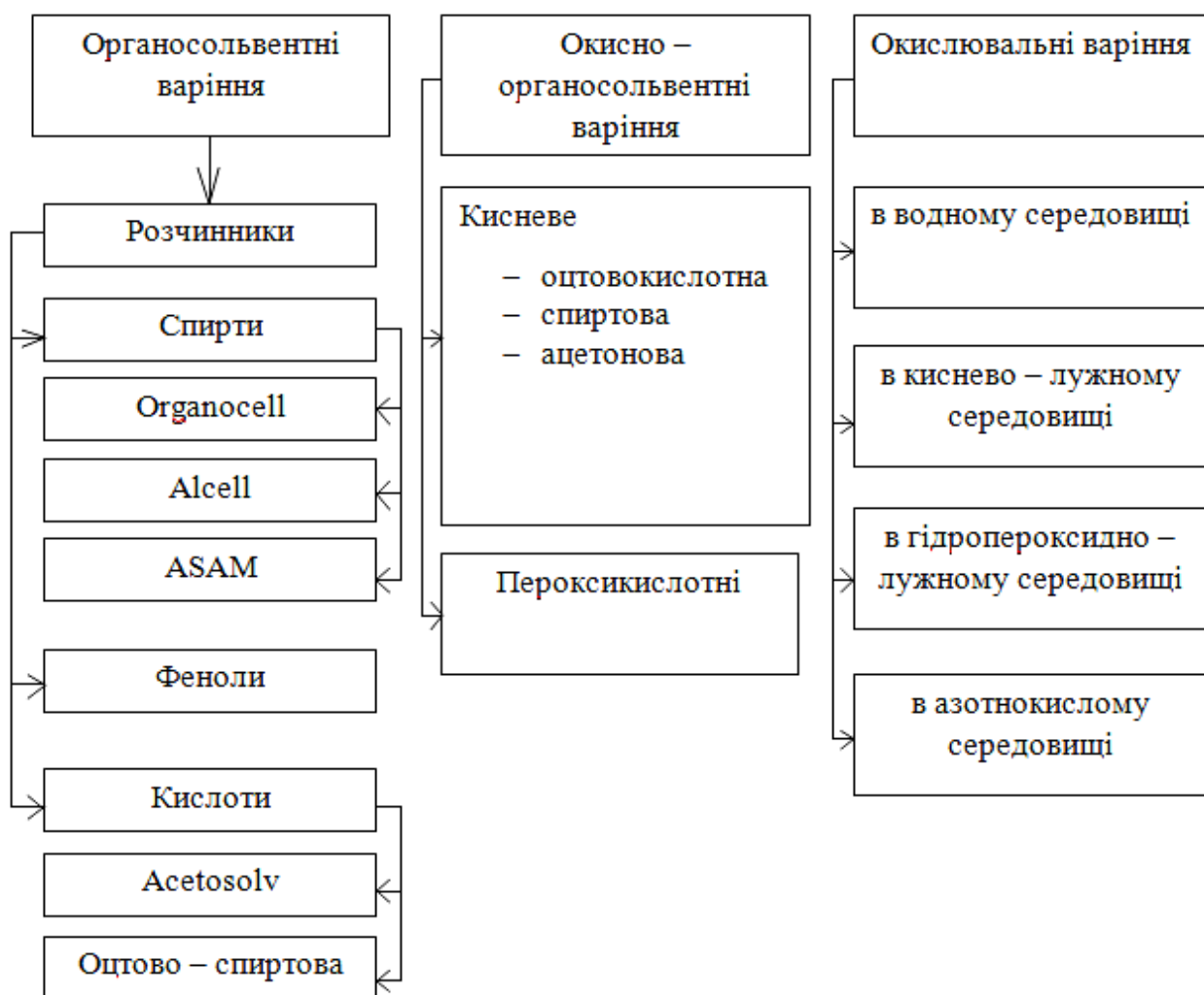


Рисунок 1.4 – Класифікація методів органосольвентних варінь

За органосольвентних варінь в якості органічних кислот найчастіше використовують оцтову і мурашину кислоти. Вони забезпечують високий вихід технічної целюлози за рахунок м'яких умов делігніфікації і дозволяють виключити застосування хлормістких сполук у процесі подальшого вибілювання целюлози [46].

Окисно – органосольвентні варіння проводять у водному або кислому середовищах. В якості окислювачів використовують молекулярний кисень, пероксид водню або азотну кислоту різної концентрації [47 - 51].

Таблиця 1.3 – Використання органічних сполук у складі делігніфікуючого розчину

Розчинник	Об'ємна доля розчи- нника, %	Дере- вина	Темпе- ратура варіння, °C	Вихід, % від абс. сух. сир.	Жорст- кість, од. Каппа	Дже- рело
Етанол	30 – 50	X*	125 – 195	48 – 56	29 – 83	[18, 25]
		Л**	125 – 185	53 – 70	22 – 27	
Метанол	40 – 50	X	190 – 220	50 – 76	28 – 83	[20, 32]
		Л	160 – 220	54 – 76	8 - 84	
Оцтова кислота	70 – 93	X	110 – 165	48 – 61	19 - 21	[36, 42]
		Л	110 – 165	46 – 55	6 - 11	
Мурашина кислота	80	X	100	59	60 - 65	[43]
Пероксо- кислоти	80 – 100	X	70 – 90	42 – 62	4 – 23	[44, 45]
		Л	70 – 90	56 – 62	5 – 12	

X* - хвойна порода деревини;

Л** - листяна порода деревини.

За окисно – органосольвентного способу варіння технологічний цикл включає наступні основні стадії: підготування розчину для варіння, підготування сировини у вигляді деревних трісок або січки з однорічних рослин, варіння рослинної сировини в одну (для недеревної рослинної сировини), дві або три (для деревної сировини) ступенів, промивання отриманої целюлозної маси, регенерація відпрацьованого варильного розчину і промивних вод, сортування та очищення отриманої целюлози, сушіння целюлози [46, 48, 49, 52].

1.3.1 Отримання волокнистого напівфабрикату з використанням пероксикарбонових кислот

Ідея використовувати такі високоселективні делігніфікуючі реагенти як пероксомурашину або пероксооцтову кислоти не для виділення з деревини холоцеллюлози (звичайна мета їх застосування), а для варіння технічної целюлози, причому з утворенням цих кислот безпосередньо в варильному процесі, вперше була висловлена і реалізована білоруськими вченими Зільберглейтом М. А. і Резінковим В.М. у 1978 році [53]. В розробці запропонованою ними способу варіння передували великі дослідження хімічних аспектів цієї проблеми, результати яких і лягли в основу розробленої технології варіння. Вченими було встановлено, що максимальна концентрація пероксооцтової кислоти (ПОК) і пероксомурашиної кислоти (ПОМК) становила, відповідно, 4,5 і 12,5 % при їх отриманні ацитилуванням пероксиду водню (у вигляді пергідролу) крижаної оцтової кислоти (КК) в присутності 0,5 % об. H_2SO_4 як каталізатор або 80 % мурашиної кислоти (МК). Для успішної делігніфікації деревини такими пероксикислотами (ПОК), як пероксооцтова кислота (ПОК) і пероксомурашина кислота (ПОМК) достатня їх концентрація приблизно 4 і 10 %, відповідно. Вченими також було встановлено [53], що при високій концентрації пероксикислот (2,5 – 4,0 % для ПОК і 8 – 12 % для ПОМК) і за температури (60 – 80 ° С), лімітуючою стадією делігніфікації є дифузійна, що має низьку енергію активації процесу (15 – 23 кДж/моль), тоді як при більш низьких температурах і концентраціях варильного розчину процес делігніфікації характеризується енергією активації 100 – 125 кДж / моль [53].

Зільберглейтом М.А. і Резніковим В.М. було встановлено, що протолігнін хвойних порід з точки зору його активності, у взаємодії з ПОК містить дві фракції, активність яких різниться в 3,5 рази, причому більш активна частина становить лише 25 % від усього протолігніну [53].

На основі проведених досліджень Зільберглейтом і Резінковим було розроблено два режими варіння деревини ялини пероксикарбоновими

кислотами – одно – (ПОК) і двоступеневий (ОК/ПОК). Одноступеневий процес дозволив з деревини ялини отримати целюлозу з наступними механічними показниками: розривна довжина 8,8 – 11,0 км, опір продавлюванню 380 – 440 кПа, опір на злам під час багаторазових перегинів 500 – 1500 к.п.п., за ступеня млива 65 ± 2 °ШР і масі 1 м² відливки 75 г/м². При цьому вихід целюлози становив 55 – 70 %, білість 70 – 90 %, однак з неприпустимо великою витратою H₂O₂ (75 – 120 % від маси деревини) [53].

Спосіб MILOX був запропонований фінським вченими Сандкюстом і Поппіусом. В даному способі в двох з трьох (або в одній з двох) ступенів бере участь ПОМК або ПОК, що утворюються в умовах варіння при додаванні пероксиду водню в концентровану мурашину (85 – 97%) або оцтову (80 – 100%) кислоти [54].

Спочатку спосіб MILOX розроблявся з використанням тільки ПОМК, причому в один ступінь. Однак пізніше, головним чином внаслідок необхідності значного скорочення витрат нерегенеруючого в процесі пероксиду водню, Сандкюстом і Поппіусом [54-57] був запропонований триступеневий спосіб варіння. В такий спосіб вдалося отримати целюлозу, яка легко вибілюється, з трісок як листяних, так і хвойних порід.

Під час варіння в системі ПОМК/МК/ПОМК пероксид водню додається в мурашину кислоту на 1-й і 3-й ступенях делігніфікації рослинної сировини [58-60]. На 2-му ступені делігніфікації, де використовувалася тільки мурашина кислота, відбуваються процеси кислотної фрагментації лігніну, розщеплення лігновуглеводних зв'язків, деструкції і розчинення геміцелюлоз. Значного розвитку на цьому ступені отримували і конденсаційні реакції лігніну. Відсутність 2-го (МК) ступеня призвело б до значного збільшення витрати H₂O₂ на варіння, відсутність ступенів з утворенням ПОМК потребувало б більш жорстких умов варіння за використання тільки мурашиної кислоти. Внаслідок цього виникає надмірне зниження виходу і механічних характеристик отриманої целюлози [61].

Пероксокарбонові кислоти, як і більшість гідропероксидів, хімічно

нестабільні, головним чином внаслідок впливу домішок металів змінної валентності. Розробники способу MILOX встановили, що підвищення стабільності ПОК помітно ефективніше при додаванні лимонної кислоти (0,3 % об., що становить 1,5 % від мас. абс. сух. деревини) [58-60].

В результаті MILOX варіння із застосуванням пероксомурашиної кислоти при наведених вище умовах можна отримати целюлозу з низьким значенням числа Каппа (для берези 3,5, для сосни 9 од. Каппа) з виходом 40 – 43 % від маси абс. сух. деревини, майже не залежних від витрати H_2O_2 . В результаті цього основна втрата виходу відбувалася на 2-му ступені варіння при кип'ятінні маси в одній мурашиній кислоті [62-64].

Слід зазначити, що висока корозійна дія МК створює ряд серйозних проблем. Внутрішню поверхню варильного котла необхідно покривати тонкою плівкою цирконію, а інші вузли, що контактують з МК, виготовляти з високоякісної кислототривкої сталі.

Авторами роботи [65] запропоновано проводити процес делігніфікації осики в системі пероцтова кислота-ізобутиловий спирт-вода за наступного режиму: попереднє просочення трісок пероцтовою кислотою за її концентрації 150 г/л, температури 50 °C протягом 2 год (ГМ 5:1). Відбір 40 % відпрацьованої кислоти, з наступною її заміною на ізобутиловий спирт. Підйом температури до 90 °C становив 15 хв і процес варіння – 120 хв [65]. В результаті варіння отримують целюлозу з виходом 67,7 – 67,9 %, білістю – від 82,7 до 84,6 % і високими показниками механічної міцності. Присутність ізобутилового спирту у процесі делігніфікації деревини пероцтовою кислотою порівняно з звичайним пероцтовим варінням, за однакових умов, збільшує вихід целюлози приблизно на 1 % при зменшенні її жорсткості у 1,6 разів і збільшенні білості на 5,8 % [65]. Отримана целюлоза має низький вміст залишкового лігніну (менше 1 % від маси целюлози), який на 70 % складається з кислототорозчинного, тобто низькомолекулярного лігніну [65].

1.3.2 Хімізм окисно-органосольвентних варінь

Широкі дослідження в галузі вивчення хімічних реакцій в процесі делігніфікації деревини за участю пероксокарбонових кислот провів Гермер Є. І. [66]. Його дослідження засновані на механізмі гетеролітичних реакцій. Ним було встановлено, що активні центри фенілпропанових одиниць (ФПО) лігніну атакують катіонами гідроксонія OH^+ - електрофільними частинками, утвореними пероксокислотами в кислому середовищі.

Розщеплення α – і β – ефірних зв'язків. Утворення інтермедіата з подвійним $\alpha = \beta$ зв'язком (рис. 1.5) на першому етапі, можна уявити і через депротонування інтермедіатів, характерних для окисно – органосольвентних варінь, - бензильного карбокатиона або структури з протонуванням бензильним атомом кисню.

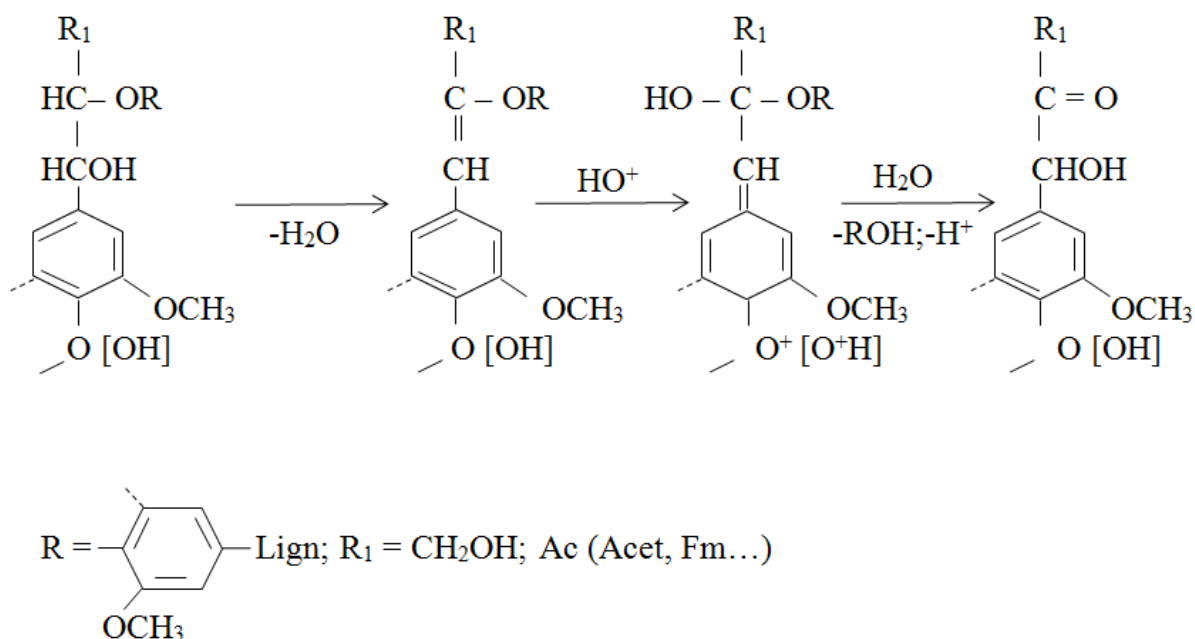


Рисунок 1.5 – Механізм розщеплення α – і β – ефірних зв'язків

Реакція витіснення алкільного ланцюга. Можлива фрагментація макромолекули лігніну як результат витіснення алкільного ланцюга (рис. 1.6).

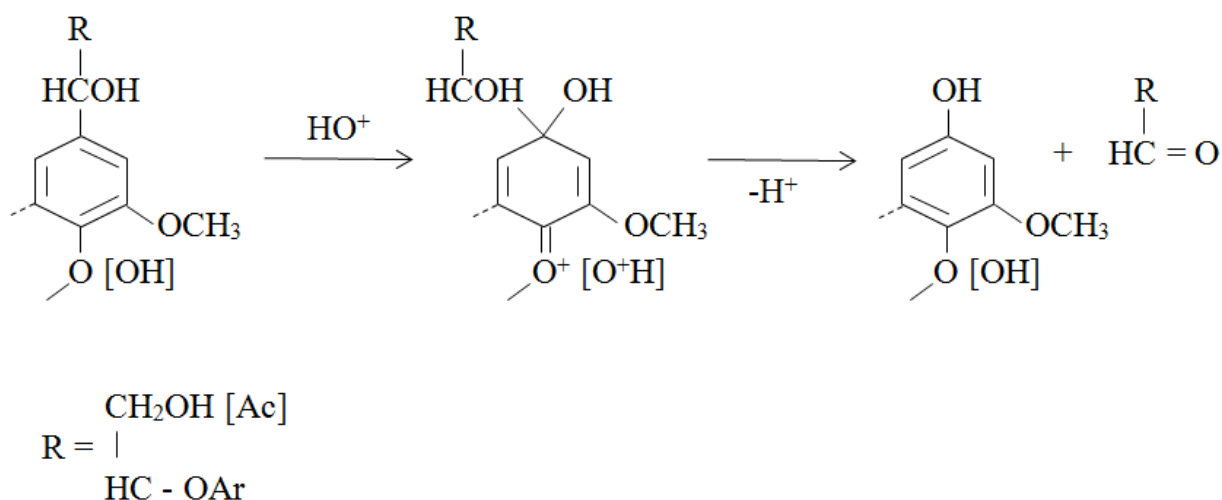
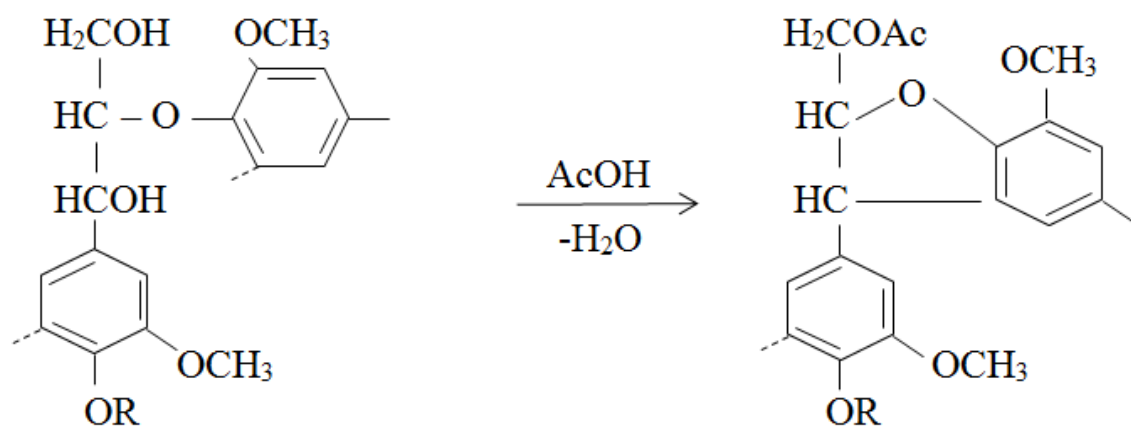


Рисунок 1.6 – Механізм фрагментації за рахунок витіснення алкільного ланцюга

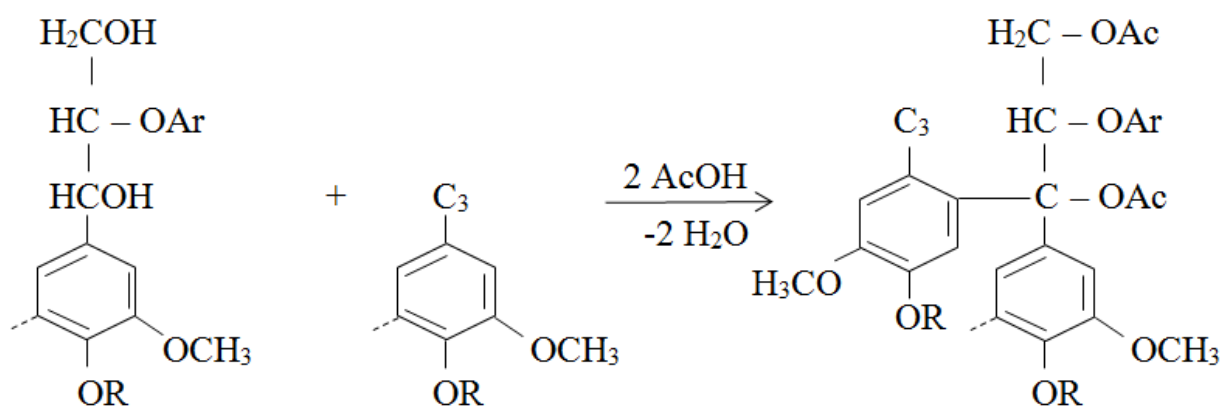
Реакція конденсації лігніну. Для органосольвентних варінь, що проходять в кислому середовищі за участі окиснювачів, так і без них, характерні реакції міжмолекулярної і внутрішньомолекулярної конденсації з утворення структур, наведених на рис. 1.7 [66].

Реакції конденсації особливо характерні за використання для делігніфікації мурашиної кислоти, що має кислотність на порядок вищу, ніж оцтова. Поява таких конденсованих структур ускладнює фрагментацію лігніну за допомогою хімічних реакцій.

Руйнування утворених полімерних конденсатів можливо під дією окиснювачів (зокрема, пероксикарбонових кислот). Утворені полімерні продукти (олігомери) легше руйнуються до низькомолекулярних продуктів, ніж вихідна макромолекула лігніну [66].



a



б

Рисунок 1.7 – Продукти внутрішньомолекулярної (а) і міжмолекулярної (б) конденсації за органосольвентних варінь в кислому середовищі

1.3.3 Каталізатори в окисно – органосольвентних варіннях

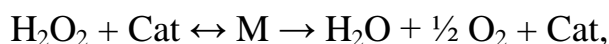
Російськими вченими Пенем Р.З., Суворовой С.І., Леоновою М.О. та ін. в середині 1990-х років було проведено дослідження з вивчення каталізу делігніфікації деревини в системі «пероксид водню - оцтова кислота - вода» з вольфрамом Na_2WO_4 , молібдатом Na_2MoO_4 та фосфорновольфрамовою кислотою $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [67-70]. Використання цих каталізаторів при варінні деревини в системі $\text{AcOH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 50 : 15 : 35$ (де Ac - ацетил або

форміл) дозволило істотно поглибити процес делігніфікації. Дослідження проводилися за температури 80 °С, тривалістю 60 хв, гідромодуля 10 : 1. В якості сировини використовували тирсу ялиці. Результати проведеного експерименту показали, що вихід отриманої целюлози не знизився, як у випадку використання сірчаної кислоти. З трьох запропонованих каталізаторів найбільшу селективність показали Na_2WO_4 та Na_2MoO_4 [67-69].

Каталітична схема делігніфікації включає в себе, при взаємодії H_2O_2 з Na_2WO_4 , утворення пероксокомплексу Na_2WO_8 , який сприяє процесу окислення оцтової кислоти в пероксооцтову з одночасною регенерацією Na_2WO_4 [69].

Вченими було встановлено оптимальний склад варильного розчину (за витрат каталізатора і пероксиду водню), який забезпечив найкраще поєднання виходу і механічних властивостей одержаної целюлози. За витрат каталізатора 5 % від маси абс. сух. деревини, масовій частці H_2O_2 в розчині 25 % і витраті H_2O_2 на варіння 55 – 60 % від маси деревини, гідромодуля 5 : 1, було отримано хвойну напівцелюлозу з розривною довжиною 10000 м, опором роздиранню 375 мН та опором зламу 800 к.п.п. (всі показники отримані за ступеня млива маси 65 °ШР і масі 1 м² 75 г/м²). Вихід продукту становив – 70 % від маси абс. сух. деревини, вміст залишкового лігніну 4 % від маси сировини [70-71].

Розпад пероксиду водню під дією каталізатора називається каталічним процесом. Він протікає за наступною схемою [69, 71] :

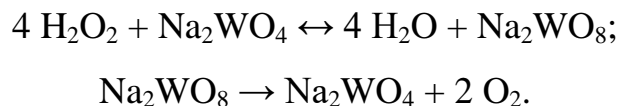


де М - пероксокомплекси різного складу.

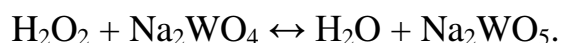
Вченими найбільш вивчені пероксокомплекси на основі молібдену, вольфраму і хрому [69-72].

Порівняно просту систему утворюють пероксокомплекси на основі вольфрамату. При взаємодії вольфрамату натрію з пероксидом водню

утворюються вода і два проміжних з'єднання - активне Na_2WO_8 і неактивне Na_2WO_5 . Перше нестійкий і розпадається з відщепленням кисню і регенерацією каталізатора [71]:



Друге з'єднання також знаходиться в зворотній рівновазі з вихідними компонентами, але стійке і мимоволі не розкладається:



Більш складною системою є пероксокомплекси на основі молібдену. Пероксид водню утворює з молібдатом натрію два активних проміжних з'єднання: Na_2MoO_6 (жовтий пермолібдат) і Na_2MoO_8 (червоний пермолібдат) і одне неактивне з'єднання Na_2MoO_5 . Взаємоперетворення між ними зображено на рис. 1.8 [73].

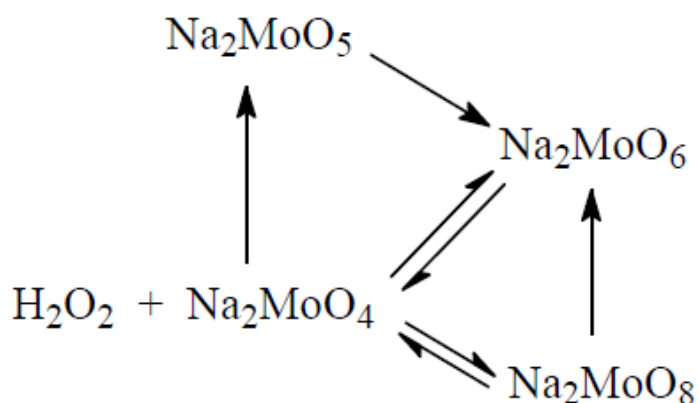


Рисунок 1.8 – Взаємоперетворення пероксокомплексів на основі молібдену

Каталізний процес в присутності органічних кислот супроводжується ацитилуванням пероксиду водню з утворенням перксокислот. Нижче розглянута динаміка основних реакцій в системі «пероксид водню - оцтова кислота - вода - вольфрамат натрію». Поведінка інших систем, в яких використовуються інші кислоти (мурашина, щавелева і т.п.) або інші каталізатори (молібдати, хромати і т.п.), аналогічна, вона відрізняється від розглянутого деталями поведінки компонентів і величинами кінетичних і термодинамічних параметрів [73].

Такими вченими, як Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Судакова І.Г. та іншими було порівняно каталітичні властивості зразків TiO_2 в модифікаціях анатаза і рутилу на показники якості одержаного солом'яного ВНФ в системі оцтова кислота – пероксид водню – вода. Каталізатор TiO_2 у модифікації рутилу має вищу активність у пероксооцтовій делігніфікації за 100 °С порівняно з TiO_2 в модифікації анатазу. Висока каталітична активність діоксиду титану в процесах окиснення пероксидом водню пояснюється його здатністю ініціювати утворення радикалів – OH та – OON з H_2O_2 . Утворені радикали беруть участь в реакціях окислювальної деструкції лігніну. Використання TiO_2 у модифікації рутилу дозволило отримати із пшеничної соломи ВНФ з високим виходом і низьким вмістом залишкового лігніну. Переваги застосування TiO_2 як каталізатора делігніфікації обумовлені відсутністю корозійної активності та токсичності, його доступністю, низькою вартістю та відсутністю потреб в його регенерації [74,75].

1.4 Застосування окисно – органосольвентної целюлози для виробництва паперу

Технологічні можливості переробки соломи, як сировини, для картонно-паперової промисловості дозволяють організувати виробництво основного первинного напівфабрикату – целюлози. Отримана з соломи целюлоза використовується в основному для виробництва газетного і друкарського паперу, що не містить або зі зниженим вмістом деревного

волокна, а також для поліпшення фізико-механічних властивостей різних видів паперу [76].

Якість одержаного з соломи напівфабрикату і, відповідно, паперу залежить від технології її переробки. Для целюлози, виготовленої з соломи, характерні певні властивості. Основними позитивними властивостями є гладкість, міцність на розрив і здатність до формування. Серед негативних властивостей – висока щільність, жорсткість, низька пористість і погана водовіддача в процесі її виготовлення. Основні типи паперу та можливий відсоток заміни деревної целюлози на солом'яну при виготовленні масових видів паперу і картону наведено в табл. 1.4 [76, 77].

Сьогодні в світі виробляється понад 185 млн т целюлози на рік, в тому числі з соломи близько 16 млн т, при цьому обсяги виробництва щорічно зростають. Так, влітку 2012 року компанія Kimberley Clark, світовий лідер з виробництва паперової продукції санітарно-гігієнічного призначення, заявила про те, що планує замінити 50 % використовуваної деревини альтернативними джерелами волокна до 2025 року [73].

Важливою характеристикою, що впливає на використання соломи в целюлозо-паперовій промисловості України, є вартість. Виробництво целюлози з соломи обходиться дешевше, ніж з деревини, проте дорожче, ніж з макулатури. Оскільки в Україні має місце дефіцит як деревини, так і макулатури, тому солома може розглядатися як альтернативна сировина для целюлозо-паперової промисловості [76].

Високоякісну целюлозу із однорічних рослин і відходів сільського господарства використовують в композиції з деревною целюлозою для виробництва багатьох видів паперу: писального, друкарського, малювального, машинописного, а також вибіленого картону високих сортів [82, 85].

Внаслідок більш низької вартості, у порівнянні з деревною целюлозою, використання целюлози з соломи має глобальні перспективи в ЦПП України, навіть незважаючи на деякі недоліки її виробництва.

Таблиця 1.4 – Види паперу і можливий відсоток заміни целюлози з деревини

Вид паперу	Основні вимоги до паперу	% використання целюлози із соломи	Коментарі
Газетний	– білість – непрозорість – міцність на розрив – жорсткість	65	У випадку недоступності макулатури механічні волокна плюс целюлоза із соломи будуть відповідною заміною
Для письма та друку	– гладкість – білість – непрозорість – міцність на розрив – товщина – вбирність	75	Для поліпшення характеристик міцності офсетного паперу може знадобитися додаткова кількість наповнювача, що призведе до зниження концентрації целюлози з соломи
Санітарно-гігієнічного призначення	– м'якість – стійкість до вологопоглинання – міцність у вологому стані	65	До 10 – 15 % в папері високої якості
Картон тарний багат шаровий	– гладкість – товщина/щільність – механічна міцність – жорсткість	85	Переважно у верхніх і нижніх шарах для додання білості та гладкості
Тарний картон, включно папір для гофрування	– товщина/щільність – механічна міцність – жорсткість	40	Переважно в складі верхніх шарів в папері для гофрування до 50 – 100 % в залежності від властивостей

Аналіз стану та проблем світового ринку напівфабрикатів для виготовлення паперу показав, що в загальному обсязі виробництва паперу і картону максимально використовуються рослинні волокна (75 %), з них 55 %

ВНФ із хвойної деревини, 20 % – із листяної деревини. Макулатура використовується у кількості 20 % і тільки близько 5 % – волокнисті напівфабрикати із недеревної волокнистої сировини (рис. 1.9) [77].

В Україні ця проблема відчувається особливо гостро, оскільки в країні практично не виробляються волокнисті напівфабрикати, більшість з них імпортується з Росії, Фінляндії, Німеччини, Чехії та інших країн.

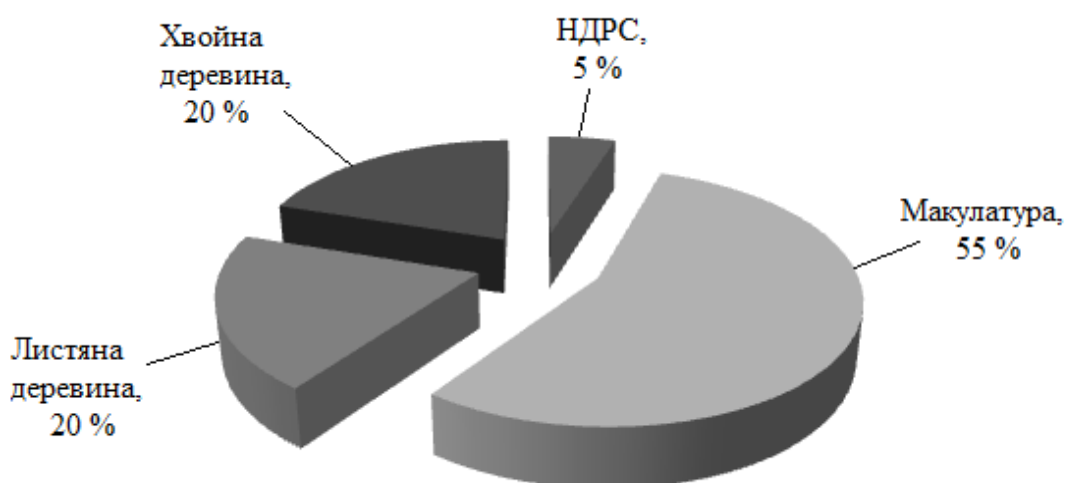


Рисунок 1.9 – Структура світового ринку волокнистих напівфабрикатів для виготовлення паперу

Дослідженнями встановлено [78, 79], що паперотворні властивості волокнистих напівфабрикатів з однорічних рослин і відходів сільського господарства значною мірою визначаються розмірами і морфологічною будовою елементарних волокон та хімічним складом рослинної сировини; способами і режимами варіння, які використовувалися для виробництва напівфабрикатів; виходом і ступенем делігніфікації волокнистих напівфабрикатів. ВНФ з однорічних рослин, як і волокнисті напівфабрикати із листяної деревини, розмелюються швидше, ніж хвойна целюлоза. Їх жирність більша, ніж волокнистих напівфабрикатів з деревної целюлози, що пояснюється меншою довжиною волокон НДРС. Це призводить до

збільшення тривалості зневоднення паперового полотна на столі папероробної машини і вимагає подовження сіткового столу та зменшення швидкості папероробної машини або додаткового введення хімічних допоміжних речовин для поліпшення зневоднення паперової маси.

Для підвищення опору роздиранню деяких сортів гофрованого картону в паперову масу вводять 10 – 20 % крафт-целюлози з хвойної деревини. І тому через велику жорсткість і гладку поверхню цей напівфабрикат досить бажаний для виготовлення гофрованої тари [80]. Наприклад, в США такий волокнистий напівфабрикат вироблявся протягом багатьох років із пшеничної соломи. В країнах з обмеженими ресурсами деревини (Китай, Франція, Бельгія та інші) солом'яна целюлоза виробляється для виготовлення високосортних видів паперу [80]. Целюлоза із недеревної рослинної сировини містить велику кількість дрібних паренхімних клітин, коротких судин, вузлів, що обумовлює високу жирність волокнистої маси. Наявність дрібного волокна сприяє як утворенню більш щільного паперового листа, так і призводить до зростання вимоїв волокна [81].

Вченими доведено, що волокнисті напівфабрикати із недеревної рослинної сировини, зокрема із соломи злакових культур, можна використовувати при виробництві більшості видів картонно – паперової продукції целюлозно – паперової промисловості. Наприклад, невибілені сульфатні волокнисті напівфабрикати із НДРС з виходом 50 – 55 % від маси абс. сух. сировини за фізико-механічними показниками відповідають вимогам для отримання міцних таропакувальних видів паперу та картону, в тому числі картону для плоских шарів гофрованого картону [59]. Вибілені сульфатні напівфабрикати з виходом із сировини близько 40 % відповідають вимогам виробництва писальних та друкарських видів паперу. Для виробництва високоякісних видів паперу та картону для гофрування можуть бути використані нейтрально-сульфітні напівфабрикати з виходом із недеревної сировини 50 – 60 % від маси абс. сух. сировини [82, 83]. Вибілена нейтрально-сульфітна целюлоза з виходом 45 – 50 % від маси абс. сух.

сировини може бути використана для виробництва писальних та друкарських видів паперу. Волокнисті напівфабрикати з відходів сільського господарства з виходом більше 65 % від маси абс. сух. сировини можуть використовуватися для виготовлення гофрокартону, прокладок для пакування яєць та інших грубих сортів паперу та картону [82].

В світовій практиці ЦПП використовуються волокнисті напівфабрикати із різних представників недеревної рослинної сировини. У 2000 році в Єгипті був введений у дію завод з виробництва писального та газетного паперу із багаси. Композиція газетного паперу становила з 70 – 75 % вибіленої целюлози із багаси, 5 – 20 % вибіленої хіміко-термомеханічної маси (ХТММ) із багаси і 10 – 20 % деревної вибіленої целюлози [20].

Вибілена рисова целюлоза може широко використовуватися в композиції при виробництві писального, друкарського паперу, а також багатошарового картону. М. Валько дослідив можливість використання лляної целюлози для виробництва спеціальних видів високоякісного паперу (банкнотного, біблій та інші) [20].

В США і Канаді працюють декілька підприємств з переробки льону кудряша на продукцію для виробництва високоякісних видів паперу. Російськими вченими була розроблена технологія одержання паперу-основи з льняного волокна [84].

Введення в композицію солом'яної целюлози покращує структуру паперу, гладкість поверхні, знижує повітропроникність, а також покращує щільність паперу. Целюлоза із недеревної рослинної сировини може застосовуватися для виробництва жиронепроникних видів паперу і картону [82, 85].

1.5 Шляхи застосування окисного лігніну

Одним з найважливіших факторів впровадження нового методу виробництва ВНФ є наявність раціональної схеми використання відпрацьованих щолоків. Залежно від методу делігніфікації, варильні

розчини направляються на: повторне використання, хімічну переробку та регенерацію.

Одним із способів використання відпрацьованого щолоку є його рецикл – додавання до свіжого розчинну для заміщення води під час варіння [86].

З окисно – органосольвентних відпрацьованих щолоків можна вилучити окисний лігнін для подальшого застосування його в суміжних галузях. Лігнін, вміст якого в деревині досягає 30 об'ємних %, є полімером ароматичної природи, структурна одиниця якого в основному представлена фенілпропановими ланками, з'єднаними між собою α -O-4 – ефірним зв'язком [87, 88]. Наявність хаотичного набору різних фрагментів визначає неоднорідну структуру лігніну і відсутність кристалічності [87-89].

Оскільки до складу лігніну входять гваяцилпропанові, сірінгілпропанові і п-оксіфенілпропанові структури [90], при його окисній або відновлювальній деструкції утворюються ароматичні і фенольні сполуки, найбільш важливими з яких вважають ванілін, бузковий альдегід, п-гідроксибензальдегід, пірокатехин, пірогаллол, фенол [91].

Лігнін як складова частина деревини – тяжкоутилізуєча речовина, яка утворюється при її хімічній переробці на ЦПП. Відомий спосіб утилізації технічних лігнінів [92] є отримання енергії. Велика частина сульфатного лігніну спалюється в процесі регенерації хімікатів з відпрацьованого щолоку.

Лігнін може бути використаний у виробництві різних композиційних матеріалів [93, 94]. Показана можливість отримання композиційного матеріалу з відходів лігніну і поліетилену в якості термопластичного зв'язуючого. Для отримання лігнопластика з високою міцністю і низьким водопоглинанням необхідно застосовувати дрібнодисперсний лігнін при вмісті поліетилену у вихідній суміші 20 – 40 %. Отримані матеріали можуть використовуватися у виробництві будівельних виробів, облицювальних і теплоізоляційних матеріалів і т. п. [93].

Пропонується застосовувати лігнін в якості наповнювача в клей для взуття з метою його економії, підвищення міцності і технологічних характеристик [95].

Вченими показано, що наповнювачі будівельних шпаклівок, ґрунтових мастик, використовуваних під фарбування й обклеювання конструкцій, служать центрами структуроутворення в композиційних матеріалах. У цьому аспекті виділена особлива роль лігніну: його запропоновано застосовувати в складі вирівнючої композиції [94].

Російськими дослідниками встановлено, що оцтово - кислий лігнін може служити в якості сполучного компонента для виробництва деревних пресованих матеріалів [96, 97]. Вченими знайдено оптимальну кількість лігніну в деревній прес-композиції, що становить 40 – 50 об'ємних %, температура пресування 160 – 165 °С, тиск пресування 10 – 13 МПа. Показано, що модифікація оцтово – кислих лігнінів і деревного наповнювача водним розчином сірчаної кислоти з подальшим гарячим пресуванням призводить до підвищення водостійкості деревних композитів в 2,5 – 3 рази [97].

Було досліджено, що медичний препарат поліфепан на основі лігніну володіє високими сорбційними властивостями. Медичний лігнін має високу адсорбційну здатність по відношенню до різних мікроорганізмів - носіїв інфекційних захворювань [98]. На основі лігніну отримані нові лікувальні препарати білігнін, який селективно адсорбує жовчні кислоти і 3 – ліпопротеїди.

Запропоновано використовувати в якості ентеросорбентів оцтово – кислотні лігніни. Адсорбційна активність отриманих зразків оцтово – кислотних лігнінів по метиленовому синьому і желатину більш ніж в 2 рази перевищує активність промислового ентеросорбенту поліфепану [99].

Лігнін може бути використаний при отриманні антикорозійних матеріалів для захисту металевих поверхонь від корозії без попередньої

підготовки. Для цього лігнін піддають обробці 10 – 20 % – вим водним розчином солі в автоклаві за температури 160 – 200 °С, гідромодуля 1:10 протягом 0,5 – 2 годин. В якості солі використовують SnCl_4 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LaCl_3 , ZrCl_3 , ZnCl_2 , $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, TiCl_4 , BiCl_3 і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [99].

В даний час лігнін використовують для отримання адсорбентів різного призначення. Активоване вугілля, отримане з лігніну, може застосовуватися для очищення води від органічних домішок (фенол і нафтопродукти) в динамічних умовах [100].

1.6 Вибір напрямку досліджень

В багатоплановому характері вирішення проблеми сировинної бази світової целюлозно-паперової промисловості важливе місце займає питання використання недеревної рослинної сировини і відходів сільського господарства. Із багаточисельних видів однорічних рослин особливий інтерес представляє солома злакових культур, а саме пшенична. Попередніми дослідженнями показано, що ВНФ із соломи злакових культур характеризується високим вмістом полісахаридів з низьким ступенем полімеризації, особливо пентозанів, мінеральної частини, неоднорідністю фракційного складу волокон за наявності досить великої кількості клітин неволокнистого характеру, порівняно низькою товщиною волокон. До переваг використання таких ВНФ необхідно віднести легше їх розмелювання, із – за наявності значної кількості геміцелюлоз, які в значній мірі покращують проникнення води у волокна. Така особливість призводить до ослаблення структури волокна і притягування води, що прискорює його набухання і підвищує здатність до фібрилювання. Розмелювання ВНФ із злакових рослин потребує відносно невисоких витрат енергії.

Відходи сільського господарства привертають все більшу увагу як сировина для виробництва технічної целюлози. Це в першу чергу, пов'язано з щорічною відновлюваністю та з розробленням нових ресурсозберігаючих і більш екологічно безпечних методів делігніфікації [101]. Зокрема, інтенсивно

досліджуються процеси окисної делігніфікації рослинної сировини пероксидом водню в середовищі органічних кислот. Крім того, в умовах вирощування в Україні, пшенична солома має високу врожайність, є щорічно відновлювальною сировиною і не дає негативного впливу на екосистему.

Застосування окисно-органосольвентних варінь дозволить скоротити використання свіжої води. Технологія органосольвентних варінь передбачає комплексне використання рослинної сировини, утилізацію відходів і побічних продуктів з отриманням цінних матеріалів і речовин (пластмаси, фурфуролу та інших) [33]. Використання в якості розчинника надкислот дозволить проводити процес делігніфікації рослинної сировини за низьких температур (менше 100 °C) та за атмосферного тиску, що в значній мірі знизить капіталовитрати на виробництво целюлози.

З екологічної точки зору, розчинник повинен бути придатним до біологічної деструкції і не бути токсичним. З урахуванням цих факторів коло розчинників для варіння целюлози звужено до етанолу, метанолу, ацетону, оцтової кислоти та мурашиної кислоти.

Лігнін, який міститься у відпрацьованих щолоках від окисно-органосольвентних варінь рослинної сировини, відрізняється високою реакційною здатністю і може бути утилізований в різних напрямках промисловості як вуглецьмістка і фенолмістка сировина, сорбент, активний наповнювач [102]. Ці особливості, а також можливість утилізації рослинної біомаси розділенням її на окремі компоненти для їх подальшої переробки (наприклад, целюлоза для ферментативного гідролізу, лігнін для отримання продуктів, які використовуються як рідке паливо або для виділення індивідуальних речовин та геміцелюлози у вигляді розчину вуглеводів) привертають увагу саме до окисно-органосольвентних технологій одержання целюлози.

Впровадження екологічно більш безпечних окисно-органосольвентних ресурсозберігаючих способів одержання та використання волокнистих напівфабрикатів із пшеничної соломи у ЦПП України дозволить виключити

із композиції масових видів паперу та картону імпортовані більш дорогі волокнисті напівфабрикати (целюлозу та деревну масу). Використання в якості целюлозовмісної сировини стебел пшеничної соломи для отримання ВНФ, які є відходами сільського господарства та не використовується іншими галузями виробництва, мають низьку вартість, базувалося на даних хімічного складу, а саме вмістом вуглеводної частини.

Тому в даній роботі основним напрямом досліджень є розробка науково обґрунтованих екологічно безпечних технологій одержання із стебел пшеничної соломи окисно-органосольвентними способами делігніфікації вибіленої целюлози і її використання в композиції пакувальних видів паперової продукції та шляхів комплексного використання відпрацьованих варильних розчинів.

Висновки до розділу 1

Узагальнюючи досягнення вчених у сфері сучасних технологій перероблення недеревної рослинної сировини та відходів сільського господарства, насамперед пшеничної соломи перексокислотами, можна зробити висновок, що такі розробки є недостатньо дослідженими. Відсутні комплексні дослідження з використання окисно – органосольвентного ВНФ у виробництві картонно – паперової продукції та шляхів застосування відпрацьованих варильних розчинів. Їх системний розвиток потребує подальших наукових розробок. Тому завданням даної роботи є розробка наукових основ окисно-органосольвентної делігніфікації пшеничної соломи з метою отримання целюлози для виготовлення пакувальних видів паперу.

На основі проведеного аналізу літературних джерел, сформовано наступні задачі дослідження:

1. Дослідити вплив основних технологічних параметрів (співвідношення, витрати та концентрація делігніфікуючих реагентів, тривалості та температури варіння, природи та витрат каталізатора) на показники якості солом'яної целюлози, одержаної різними окисно – органосольвентними способами делігніфікації.

2. Визначити оптимальні параметри одержання окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів з використанням методів математичного планування експерименту та методів оптимізації.

3. Дослідити паперотворні властивості одержаної окисно – органосольвентної солом'яної целюлози.

4. Запропонувати лігнін-вуглеводну діаграму для різних процесів дегніфікації січки пшеничної соломи.

5. Розробити технології використання органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів у виробництві обгорткового паперу, паперу для пакування харчових продуктів на автоматах та харчового підпергаменту.

6. Запропонувати шляхи використання відпрацьованих варильних розчинів. Дослідити адсорбційну здатність вилученого твердого залишку з відпрацьованих щолоків, утворених в результаті окисно – органосольвентних варінь січки пшеничної соломи.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини

В дослідженнях для одержання окисно-органосольвентних ВНФ використовувалась пшенична солома (*Triticum vulgare*), збір якої здійснювали після закінчення вегетативного періоду. Перед проведенням досліджень соломі сортували від листя, вузлів, колосся і трави та подрібнювалася до розмірів 15 – 20 мм. Січка соломи зберігалася в ексікаторі для підтримання постійної вологості і хімічного складу.

Хімічний склад стебел пшеничної соломи виконано у відповідності зі стандартними методиками [103], результати якого наведено на рис. 2.1. Відомо, що ксилема злакових культур на 85 – 91 % складається з високомолекулярних сполук (целюлози та лігніну). Також стебла пшеничної соломи характеризується високим вмістом мінеральних речовин (рис. 2.1), з яких 80 – 85 % припадає на частку діоксиду кремнію. Отримані дані свідчать, що за вмістом полісахаридів стебла пшеничної соломи наближаються до листяних порід деревини.

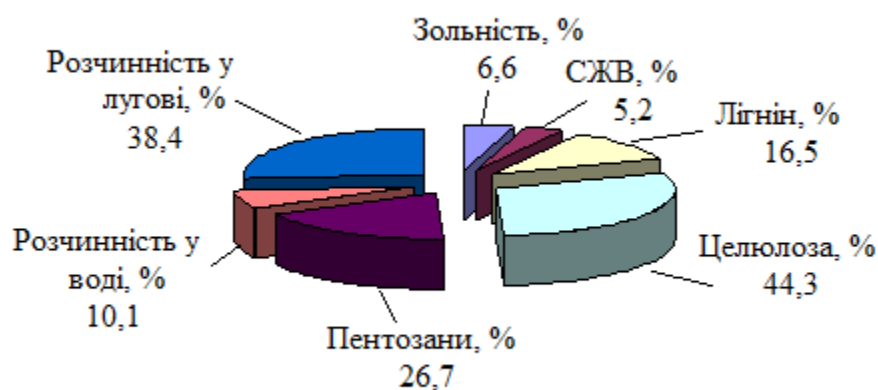


Рисунок 2.1 – Хімічний склад стебел пшеничної соломи

Вміст смол, жирів і восків (СЖВ) та пентозанів у стеблах пшеничної соломи знаходиться в межах вказаних показників для представників

листяних і хвойних порід деревини. Але слід відзначити, що в дослідженій сировині міститься у декілька разів більше розчинних у NaOH компонентів (крохмалю, пектинів, неорганічних солей, циклічних спиртів, барвників, танідів, геміцелюлоз і низькомолекулярних фракцій целюлози). Такий хімічний склад стебел пшеничної соломи дозволяє зробити висновок про те, що для окисно-органосольвентної делігніфікації досліджуваної рослинної сировини необхідно значно менші витрати варильних реагентів і менша тривалість температурної обробки у порівнянні з аналогічними варіннями деревини до досягнення однакового ступеня делігніфікації [104].

Для отримання солом'яної целюлози використовували розчини пероксомурашиної, розчин оцтової кислоти та пероксиду водню та розчин оцтової кислоти – пероксид водню – етиловий спирт (витрати активних реагентів наведено в розд. 2.3). В якості каталізатору процесів делігніфікації пшеничної соломи використовували оксид титану, вольфрамат натрію та молібдат натрію.

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Методи одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів

В процесі виконання роботи проведено дослідження можливості одержання солом'яної целюлози пероксомурашиним, оцтово – пероксидним та оцтово – пероксидно – спиртовим способами делігніфікації стебел пшеничної соломи.

Окисно – органосольвентне варіння MILOX або ПОМК проводили варильним розчином, який містив 30 %-ий розчин H_2O_2 та розчин $HCOOH$ за різного співвідношення $HCOOH : H_2O_2$ від 20 : 80 до 85 : 15 об'ємних %, з відповідною концентрацією $HCOOH$ 85, 70, 60 та 50 %, температури 90 ± 2 °C. Тривалість варіння становила 60, 90 та 120 хв., гідромодуль 10 : 1.

Перексооцтове варіння ПОК проводили варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту і 30 % пероксид водню у співвідношенні

70 : 30 об'ємних %, температури 90 ± 2 °C. Тривалість варіння становила 60, 90, 120 та 150 хв., гідромодуль 10 : 1.

Варіння в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню» ОП січки пшеничної соломи проводили варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за їх співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 75 : 25$ об'ємних %, різних витрат пероксиду водню – від 5 % до 60 % від маси абс. сух. сировини, з відповідною концентрацією $\text{H}_2\text{O}_2 = 50$ %. Процес делігніфікації проводили за температури 70, 80 та 90 ± 2 °C, тривалістю 60, 90, 120, 150 та 180 хв., гідромодуля 10:1.

Процес варіння стебел пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» ОПС проводили варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 75 : 25$ об'ємних % з додаванням пероксиду водню 50 % від маси абс. сух. сировини, концентрації $\text{H}_2\text{O}_2 = 50$ %. Даним розчином проводили процес просочення соломи за різної тривалості 60, 90 та 120 хв, температури 50, 60 та 70 °C, гідромодуля 10:1. По закінченні вказаного часу від маси відбирали 40 мл відпрацьованого щолоку і додавали до маси відповідну кількість етилового спирту ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Далі проводили варіння протягом 60, 90, 120, 150 та 180 хв, за температури 80, 90 та 100 ± 2 °C. При дослідженні усіх трьох способів делігніфікації в якості каталізатора використовували $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 за їх витрат від 1 до 5 % від маси абс. сировини.

Початок процесу делігніфікації пшеничної соломи усіма дослідженими способами варіння фіксували з моменту досягнення заданої температури. Варіння стебел пшеничної соломи проводили в термостійких колбах ємністю 750 мл (рис. 2.2). В колби завантажували попередньо подрібнену і зважену на технічних вагах січку соломи у кількості 10 г (в розрахунку на абс. сух. сировину). Щоб забезпечити процес варіння і запобігти втратам хімічних реагентів, колби були з'єднані зі зворотніми холодильниками.

По закінченні процесу варіння целюлозу відокремлювали від відпрацьованого варильного розчину, промивали проточною водою до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 6 – 8 %. У твердому залишку визначали вихід напівфабрикату, вміст залишкового лігніну і целюлози та фізико-механічні характеристики у відповідності до стандартних методик [103].

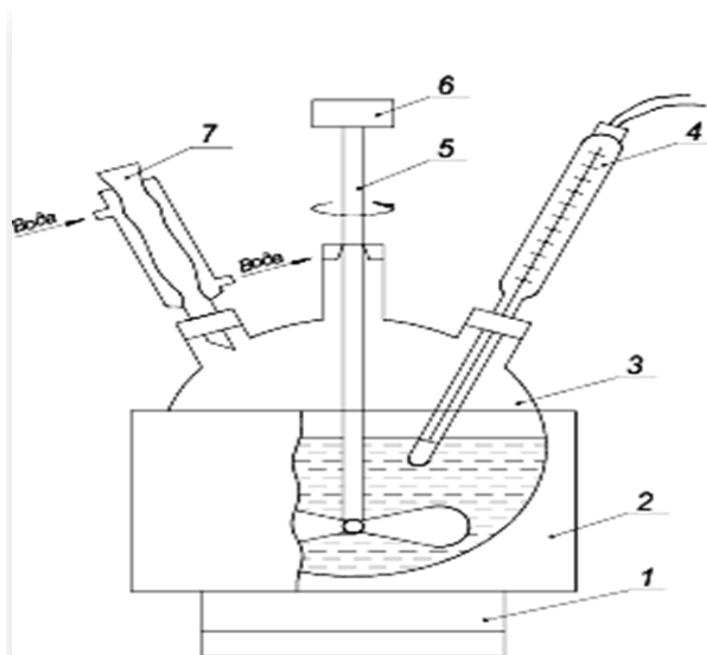


Рисунок 2.2 – Установка для отримання целюлози окисно-органосольвентним способом: 1 – плитка; 2 – водяна баня; 3 – тригорлова колба; 4 – контактний термометр; 5 – мішалка; 6 – мотор мішалки; 7 – зворотній холодильник

Для визначення фізико-механічних показників солом'яних волокнистих напівфабрикатів проводили їх розмелювання в центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА) до ступення млива 60 ± 2 °ШР і на листовідливному апараті (ЛА-1) виготовляли відливки масою 75 г/м^2 [104]. Виготовлення відливок та їх випробування проводили у відповідності з прийнятими методиками [104].

Для отримання лабораторних зразків обгорткового паперу використовували одержану солом'яну целюлозу і невибілену сульфітну

листяну целюлозу за різного композиційного складу від 100% солом'яного волокнистого напівфабрикату до 100 % невибіленої сульфітної листяної целюлози. Ступінь млива ВНФ, які використовували становив 40 ± 5 °ШР. У волокнисту композицію вводили 2,0 % каолінової суспензії, 2,5 % білого каніфольного клею та 4,5 % сірчаноокислого глинозему від мас. абс. сух. волокна. Зразки обгорткового паперу було виготовлено масою 80 г/м^2 в лабораторних умовах на апараті ЛА-1 і визначено його показники міцності, які передбачено ГОСТ 8273 – 75 [105].

Для отримання лабораторних відливок паперу для пакування харчових продуктів на автоматах використовували пероксомурашину, пероксооцтову та пероксоетилову солом'яну целюлозу і вибілену сульфатну хвойну целюлозу за різного композиційного складу 100 % солом'яного волокнистого напівфабрикату до 100 % вибіленої сульфатної хвойної целюлози, за ступенем млива ВНФ 40 ± 5 °ШР. Зразки паперу для пакування харчових продуктів на автоматах виготовлялися масою $64 \pm 2 \text{ г/м}^2$. Фізико – механічні показники визначалися у відповідності до ГОСТ 7247 – 90 [106].

Для отримання лабораторних зразків паперу – основи для харчового пергаменту використовували одержану окисно-органосольвентну солом'яну целюлозу і вибілену сульфатну хвойну целюлозу за різного композиційного складу 100 % солом'яного волокнистого напівфабрикату до 100 % вибіленої сульфатної хвойної целюлози, за ступенем млива ВНФ $75 - 80 \pm 5$ °ШР. Зразки паперу - основи для харчового пергаменту виготовлялися масою $68 \pm 2 \text{ г/м}^2$. Фізико – механічні показники визначалися у відповідності до ГОСТ 1341 – 2018 [107].

2.2.2 Дослідження відпрацьованих розчинів

Проводили дослідження складу відпрацьованого варильного розчину, одержаного після варіння січки соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. Для відпрацьованих варильних розчинів визначались наступні показники:

- рН розчину;
- вміст залишкового H_2O_2 , %;
- вміст перексооцтової кислоти, %.

Визначення хімічного складу проводилося згідно з прийнятими методиками [108]. Також було проведено процес фракційної перегонки відпрацьованого варильного розчину, одержаного в результаті окисно–органосольвентного варіння пшеничної соломи. Фракційну перегонку проводили за методикою [109].

З метою отримання твердого залишку відпрацьований варильний розчин зливали у колбу і залишали у темному місці за кімнатної температури протягом 24 год., а потім фільтрували крізь скляний фільтр (пористість 40), висушували на повітрі до вмісту вологи 7 %.

Було проведено аналіз промивних вод після ОПС варіння січки пшеничної соломи. Для промивних вод визначали наступні показники якості:

- органолептичні показники;
- змулені та розчинні речовини;
- водневий показник;
- окисність.

Визначення якості промивних вод проводилося згідно з прийнятими методиками [110].

2.2.3 Оцінка сорбційної здатності твердого залишку

Визначення сорбційної здатності окисно-органосольвентного твердого залишку проводили з використанням метиленового синього [111].

Метиленовий синій – синтетичний катіонний барвник, який містить в своєму складі аміно-групи (рис. 2.3)

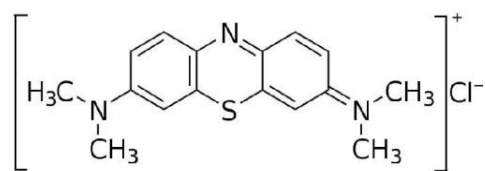


Рисунок 2.3 – Хімічна структура метиленового синього

Розчини барвника різної концентрації готували на дистильованій воді. Наважка рослинних матеріалів становила 0,2 г, об'єм розчину барвника – 50 мл, концентрація барвника – 100 мг/л. Початкові та рівноважні концентрації визначалися спектрофотометричним методом за довжини хвилі 664 нм [111].

При дослідженні кінетики сорбції використовували модельний розчин метиленового синього з природнім рН. Наважка сорбенту, об'єм розчину та його концентрація становили 0,2 г, 50 мл та 100 мг/л, відповідно. Для встановлення впливу тривалості сорбції на її ефективність через регулярні проміжки часу відбирали 5 мл розчину барвника для визначення концентрації, після чого його знову повертали на сорбцію. Кінетику досліджували протягом 8 годин. Сорбційну ємність (мг/г) розраховували як [112]:

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (2.1)$$

де C_0 та C_p – початкова та рівноважна концентрації, відповідно (мг/л);

V – об'єм модельного розчину (мл);

m – наважка сорбенту (г).

Моделі псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку [111] та внутрішньомолекулярної дифузії [112] було обрано для опису сорбції барвника. Лінійні моделі мають вигляд:

$$\ln(q_p - q_t) = \ln q_p - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (2.2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_p^2} + \frac{t}{q_p}, \quad (2.3)$$

$$q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}} + c, \quad (2.4)$$

де q_p та q_t – кількість сорбованого барвника в рівноважному стані та в часі t (хв), відповідно, (мг/г);

k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку (хв⁻¹);

k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого порядку (мг/г·хв);

k_3 – константа швидкості моделі внутрішньомолекулярної дифузії (мг/г·мхв^{1/2});

c – товщина прикордонного шару (мг/г).

Графік $\ln(q_p - q_t)$ від t , $\frac{t}{q_t}$ від t та q_t від $t^{1/2}$ було використано для розрахунку значень q_p та k_1 , q_p та k_2 , k_3 та n відповідних моделей. Вибір моделі, що найкраще підходить для опису процесу сорбції, виконували відповідно до значення коефіцієнта кореляції R^2 .

Дослідження впливу концентрації барвника на ефективність його сорбції проводили з використанням рослинних матеріалів у кількості 0,2 г та модельного розчину метиленового синього (концентрація 30-900 мг/л) у кількості 50 мл, тривалість процесу 240 хв. Ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха були використані для вивчення механізму сорбції [113]:

$$\frac{C_p}{q_p} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_p}{Q_m}, \quad (2.5)$$

$$\lg q_p = \lg K_F + \frac{\lg C_p}{n}, \quad (2.6)$$

де C_p – рівноважна концентрація метиленового синього (мг/л);

q_p – кількість адсорбату на одиницю маси сорбенту (мг/г);

Q_m – максимальна адсорбційна ємність (мг/г);

k_L – константа рівняння Ленгмюра (л/мг);

k_F – константа рівняння Фрейндліха (л/г);

n – емпірична константа.

Графіки C_p/q_p від C_p та $\lg q_p$ від $\lg C_p$ були використані для розрахунку значень Q_m та k_L , k_F та n , відповідно.

2.3 Методики та прилади контролю якості сировини та волокнистих напівфабрикатів

Для визначення характеристик сировини та солом'яних волокнистих напівфабрикатів використовували хімічні, фізико-хімічні та фізико-механічні методики у відповідності з наступними нормативними документами:

- підготовку проб целюлози для досліджень здійснювали за ГОСТ 19318 – 73;
- визначення вологості за ГОСТ 143634 – 79;
- визначення вмісту смол, жирів та восків за ГОСТ 6841 – 77;
- визначення білості за ГОСТ 7690 – 76;
- визначення вмісту залишкового лігніну за ГОСТ 11960 – 79;
- визначення вмісту пентозанів за ГОСТ 10820 – 75;
- визначення фізико-механічних показників волокнистих напівфабрикатів за ГОСТ 14363 – 89;
- визначення ступеня проклеювання за ГОСТ 8049;
- визначення відносного опору продавлювання за ГОСТ 13525.8;
- визначення поверхневого поглинання води при односторонньому змочуванні $K_{об60}$ за ГОСТ 7247 – 90.
- визначення жиропроникності за ГОСТ 13525.13

Вимірювання фізичних показників варильних розчинів та отриманих окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів здійснювали на наступних приладах:

- рН середовища вимірювався іономером універсальним ЕВ – 74;
- білість вимірювалася фотометром ISO 2470 : 1997 при ефективній довжині хвилі 457 нм;
- розривна довжина визначалася динамометром РМБ – 30 – 2М ;
- міцність на злам під час багаторазових перегибів визначалася приладом І-1-2 при максимальному навантаженні зразка 9,81 Н;
- визначення опору роздиранню проводилося приладом РБ – 1;
- розмелювання волокнистих напівфабрикатів здійснювалося в центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА);
- розпуск волокнистих напівфабрикатів проводили в лабораторному розмелювальному комплексі ЛРК – 1;
- виготовлення відливок целюлози і зразків паперу проводилося на листовідливому апараті (ЛА – 1);
- визначення ступеня млива целюлози здійснювалося приладом СР – 2;
- визначали скануючу електронну мікроскопію за допомогою приладу РЕМ – 106І;
- визначали сорбційну здатність за допомогою модельного розчину метилового синього спектрофотметричним методом за довжиною хвилі 664 нм;

Інфрачервоний спектр (ІЧ) органосольвентного лігніну реєстрували на спектрофотометрі “Specord M80” (“Carl Zeiss”, Німеччина) в діапазоні хвильових частот 300–4000 см⁻¹. Підготовка зразку для досліджень полягала у розтиранні матеріалу з KBr у співвідношення 1:9 з подальшим пресуванням у таблетки [113].

Зразки волокнистих напівфабрикатів досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ – 106І (SEIMI, Україна), котрий отримує зображення поверхні об’єкту з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) І г електронах, а

також дає інформацію про характеристики поверхневих шарів. Базується на принципі взаємодії електронного променя з речовиною, що досліджується [114].

Метод растрової електронної мікроскопії забезпечує значну глибину фокусування; більш того, оскільки масштаби розсіювання електронів визначаються кутом поверхні стосовно променя, на зображенні виникають світлі і темні ділянки, які йдуть по черзі, що створює враження тривимірності. Цей метод застосовується тільки для вивчення поверхні і його роздільна здатність порівняно невелика (близько 4 нм з ефективним збільшенням приблизно у 20 000 крат).

У РЕМ застосовуються електронні лінзи для фокусування електронного пучка в точку дуже малих розмірів. Є можливість відрегулювати РЕМ так, щоб діаметр точки в ньому не перевищував 0,2 нм, але, як правило, вона складає одиниці або десятки нанометрів. Ця точка безупинно оббігає деяку ділянку зразка аналогічно променю, який оббігає екран телевізійної трубки [115].

2.4 Математична обробка результатів експерименту

Отримані експериментальні дані обробляли методом варіаційної статистики [116]. Досліди виконано за надійності результатів $\alpha = 0,95$. Всі експериментальні дані аналізувались на однорідність. При цьому значення, які виходили за рамки дозволених, виключалися [117].

Значення основних показників якості отриманих окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ (вихід та вміст залишкового лігніну) розраховувались як середнє арифметичне (X_i) з п'яти паралельних визначень. При цьому визначали середньоквадратичне відхилення і значення границі похибки відповідного показника. Середньоквадратична похибка (S) визначалася за формулою [117]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

де X_i – значення показника;

\bar{X} – середнє значення показника;

n – кількість визначень.

У всіх випадках абсолютна похибка кожного дослїду була менше подвоєної середньоквадратичної похибки $2S$, тому усі результати можна вважати достовірними [117].

Похибку результатів вимірювання (ΔX) розраховували за формулою [118]:

$$\Delta X = \pm \frac{S \cdot t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

де S – середня квадратична похибка;

$t_{\alpha n}$ – коефіцієнт Стюдента, який визначається за ступеня надійності α і кількості визначень n ;

n – кількість визначень.

Згідно [117], при $\alpha = 0,95$ і $n = 5$ коефіцієнт $t_{\alpha n} = 2,57$.

Відносну похибку E_x (у %) розраховували за формулою [117]:

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (2.9)$$

Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювання розраховані для окисно-органосольвентних варінь пшеничної соломи наведено в табл. А.1 (Додаток А).

Враховуючи те, що експериментальні дослідження процесів одержання окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів проводилися в подальшому в ідентичних умовах, можна вважати, що

значення середньоквадратичних похибок і похибок результатів вимірювання будуть залишатися в заданих межах.

Для зменшення об'єму експериментальної частини даної роботи і отримання математичних залежностей показників якості окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ від їх основних технологічних параметрів в якості математичного методу планування був використаний повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2^n [119, 120]. Цей метод широко застосовується для побудови експериментально-статистичних математичних моделей для об'єкту типу технологія-властивість. Попереднім досвідом дослідників [120] визначено, що при виконанні аналогічних робіт експериментальні дослідження проводяться в області, що не є лінійною. Тому в якості математичної моделі обрано поліноми другого порядку.

Математична модель процесу варіння солом'яних органосольвентних волокнистих напівфабрикатів для кожної функції Y_i у вигляді рівнянь регресії для двох перемінних має наступний вигляд [120]:

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2, \quad (2.10)$$

де Y_i – показник якості солом'яних ВНФ;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти математичної моделі;

x_1 і x_2 – значення факторів у кодованій формі.

Матриці планування і отримані результати досліджень представлені в розд. 3, де відповідні технологічні фактори виражені в кодованих значеннях, перехід до яких здійснювався за формулою:

$$X_{ik} = \frac{(x_{in} - x_{i0})}{\Delta x_i}, \quad (2.11)$$

де X_{ik} – кодоване значення фактора;

x_{in} – натуральне значення фактора;

x_{i0} – нульовий рівень;

Δx_i – інтервал варіювання фактору.

Змінними функціями (Y_i) були визначені наступні показники якості органосольвентних солом'яних ВНФ:

Y_1 – вихід волокнистого напівфабрикату, % від маси абс. сух. сировини;

Y_2 – вміст залишкового лігніну, % від маси абс. сух. сировини;

Y_3 – вміст целюлози, % від маси абс. сух. сировини;

Y_4 – число подвійних перегенів;

Y_5 – опір продавлювання, кПа;

Y_6 – розривна довжина, м.

Розрахунок коефіцієнтів математичних моделей і пошук оптимальних параметрів процесів органосольвентних варінь пшеничної соломи з побудовою оптимальної області за отриманими математичними моделям були виконані на персональному комп'ютері за програмою STAT – SENS, розробленою на кафедрі екології та технології рослинних полімерів НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського” [120].

Для перевірки однорідності построккових дисперсій використовували критерій Кохрена. Значущість коефіцієнтів одержаної експериментально-статистичної моделі перевіряли за допомогою критерію Стюдента. Перевірку адекватності одержаних математичних моделей виконували з урахуванням критерію Фішера [120].

Для пошуку оптимальних значень параметрів проведення технологічних процесів, як відомо, існують різні методи оптимізації [120]. Одним із найбільш розповсюджених способів розв'язання задачі оптимізації параметрів технологічних процесів за декількома показниками якості є об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона D. При її побудові натуральні значення окремих показників якості (Y_i) перетворюють у безрозмірну шкалу бажаності d в інтервалі зміни від 0 до 1. Більше чисельне значення оцінки на шкалі відповідає більшій бажаності – від дуже погано ($d = 0,00 - 0,20$) до дуже

добре ($d = 0,80 - 1,00$) [119]. Графічні залежності узагальненої функції бажаності D , як середнє геометричне окремих бажаностей d , на площині технологічних факторів $X_1 - X_2$ показують узгодження між усіма показниками якості (Y_i) і більш оптимальними вважаються умови, за яких функція бажаності має максимальне значення.

В результаті розв'язання задачі багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харінгтона D була встановлена компромісна область проведення процесу делігніфікації пшеничної соломи в залежності від основних технологічних факторів для досліджених окисно-органосольвентних способів варіння.

РОЗДІЛ 3

ОДЕРЖАННЯ СЛОМ'ЯНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ОКИСНО – ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНИМИ СПОСОБАМИ ДЕЛІГНІФІКАЦІЇ

Застосування НДРС для одержання волокнистих напівфабрикатів невід'ємно пов'язане з впровадженням нових сучасних екологічнобезпечних способів делігніфікації, а саме, окисно-органосольвентних. Такі технології передбачають комплексну переробку рослинної сировини та утилізацію відпрацьованих варильних розчинів. В основі окисно - органосольвентних способів отримання целюлози лежать варіння, в яких делігніфікуючими розчинами є 40 – 60 % водні розчини низькомолекулярних спиртів, оцтова кислота, або ацетон, а також варіння з використанням в якості делігніфікуючого окисного реагенту пероксомурашиної або пероксооцтової кислоти [69].

На основі аналізу літературних даних відомо, що варінням пшеничної соломи оцтовою кислотою та водою, за співвідношенням 75 : 25 об'ємних % вдалося отримати ВНФ з високою жорсткістю (ступінь делігніфікації становить 42,7 – 95,4 од. Каппа) і низькими показниками механічної міцності (розривна довжина 2600 – 4200 м, опір продавлюванню 115 – 170 кПа, опір роздиранню 135 – 250 мН). До того ж, процес делігніфікації проводили за високих температур 140 – 170 °С та надлишкового тиску [101]. Такі показники якості ВНФ дають підстави констатувати про малоймовірність широкого промислового застосування даного процесу делігніфікації для отримання целюлози, придатної для виробництва паперу та картону.

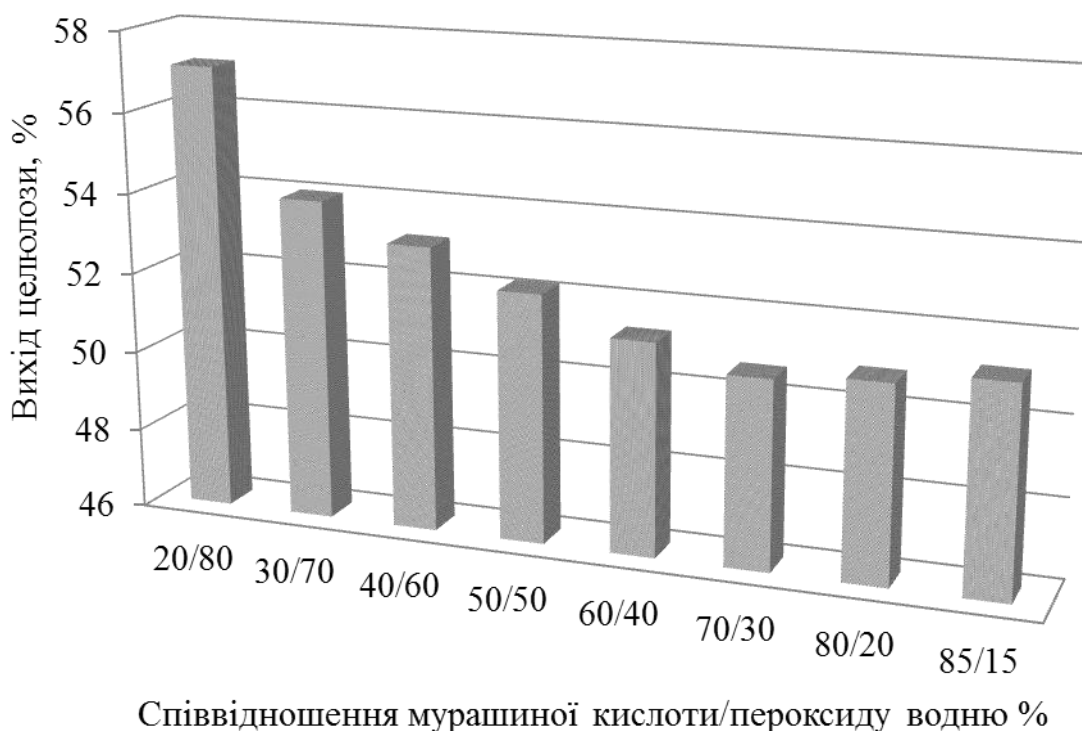
Попередніми дослідженнями встановлено [101], що окисно – органосольвентні способи делігніфікації рослинної сировини на основі надкислот є більш вибірковими, проводяться за низьких температур і без використання надлишкового тиску. Тому в роботі досліджувалася можливість одержання солом'яної целюлози пероксомурашиним і

перексооцтовим способами та варінням рослинної сировини в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню і оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. Для інтенсифікації досліджених процесів в якості каталізатора використовували оксид титану, молібдат та вольфромат натрію.

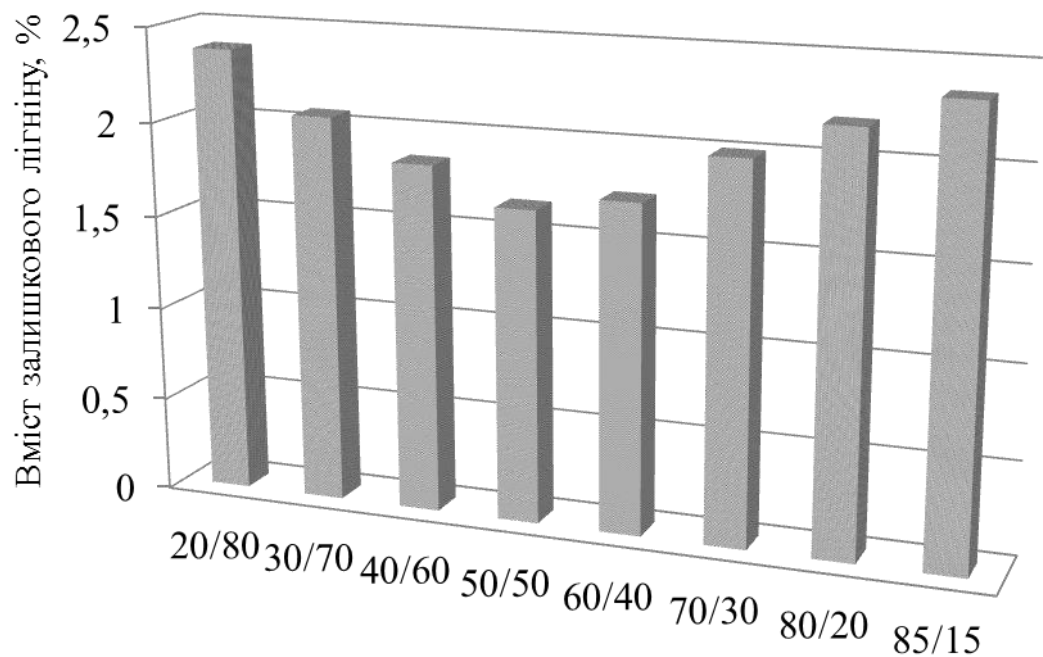
3.1 Пероксомурашиний спосіб делігніфікації

При дослідженні процесу одержання целюлози із січки пшеничної соломи пероксомурашиною кислотою за основу було взято технологічні режими, описані в роботі [111].

З метою визначення оптимального складу варильного розчину проведено серію лабораторних варінь стебел пшеничної соломи розчином, якій містив 85 %-ву мурашину кислоту та 30 %-вий пероксид водню за різного співвідношення $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ – від 20 : 80 до 85 : 15 об'ємних %, температури 90 ± 2 °С, тривалістю 70 хв. Гідромодуль варіння становив 10 : 1. Показники якості одержаного ВНФ наведено на рис. 3.1.

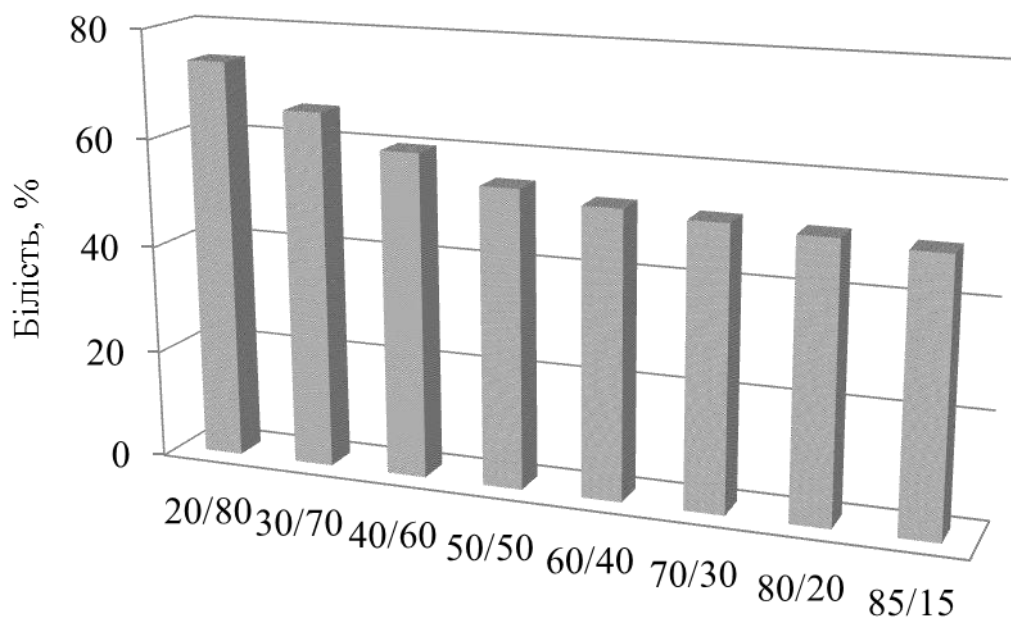


a



Співвідношення мурашиної кислоти/пероксиду водню, %

б



Співвідношення мурашиної кислоти/пероксиду водню, %

в

Рисунок 3.1 – Залежність показників якості солом'яного ВНФ від вмісту делігніфікуючих реагентів у варильному розчині: *а* – вихід, *б* – вміст залишкового лігніну, *в* – білість.

З даних, наведених на рис. 3.1 (а), видно, що зі зростанням вмісту у варильному розчині мурашиної кислоти до 70 %, вихід одержаних ВНФ зменшуються, що пов'язано з інтенсифікацією процесу деструкції лігніну за рахунок розщеплення $\alpha - \beta$ - ефірних зв'язків макромолекул лігніну, розчинення екстрактивних речовин та вуглеводів рослинної сировини і переведення їх до варильного розчину.

Варто відзначити, що із зростанням вмісту мурашиної кислоти від 20 до 50 об'ємних % у варильному розчині вміст залишкового лігніну зменшується рис. 3.1 (б), а подальше збільшення частки мурашиної кислоти у варильному розчині призводить до збільшення вмісту лігніну в одержаному ВНФ. Така залежність пояснюється проходженням реакцій конденсації лігніну, які активізуються із зменшенням рН варильного розчину. Підтвердженням активізації реакцій конденсації є і зниження білості целюлози із збільшенням частки HCOOH у варильному розчині рис. 3.1 (в). Тому процес пероксомурашиного варіння стебел пшеничної соломи доцільно проводити за співвідношення $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 50 : 50$ об'ємних %, за яких у солом'яному ВНФ міститься найменша кількість лігніну 1,58 % за виходу 52 % від маси абс. сух. сировини. Це співвідношення підтверджується такими показниками видалення лігніну із рослинної сировини, як селективність (Сл), ступінь делігніфікації (СД), ступінь вилучення вуглеводів (СВВ) та оптимальність процесу (ОПТ), значення яких наведено в табл. 3.1.

Як видно з наведених даних (табл. 3.1), оптимальні значення зазначених параметрів процесу делігніфікації пшеничної соломи досягається саме за співвідношення $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 50 : 50$ об'ємних %.

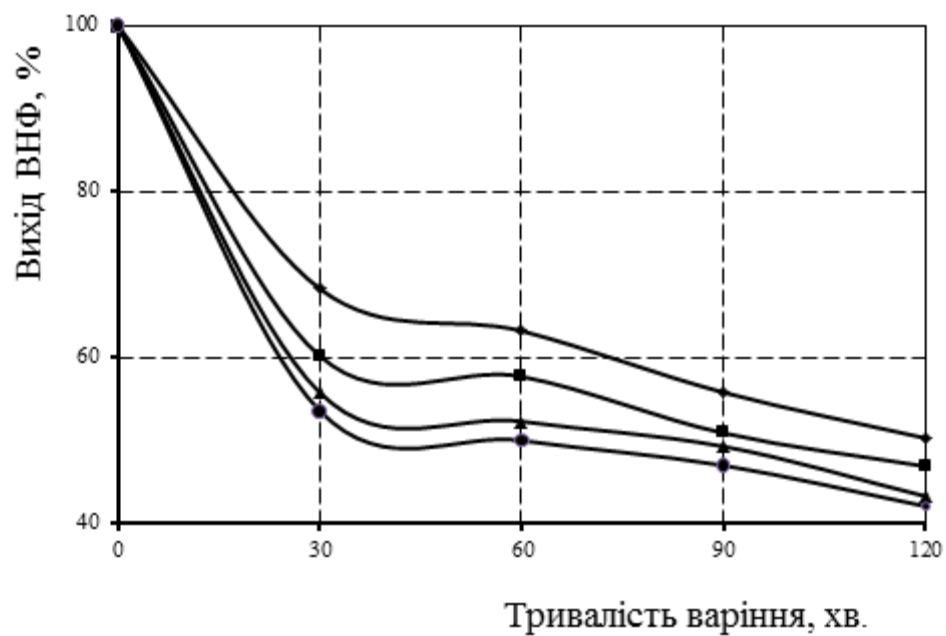
Експериментальні дослідження показали, що зростання вмісту у варильному розчині мурашиної кислоти не значно впливає на зольність отриманої солом'яної целюлози, яка знаходиться в межах 2,8 – 3,2 %, так як дія мурашиної кислоти насамперед спрямована на деструкцію лігніну і переведення його до варильного розчину. Це також обумовлено тим, що спосіб MILOX реалізується в кислому середовищі, в результаті цього майже

всі мінеральні речовини залишаються в целюлозі, що покращує фізико – механічні показники отриманої солом'яної целюлози, а не переходять до відпрацьованого розчину і видаляються з неї лише в процесі лужного вибілювання.

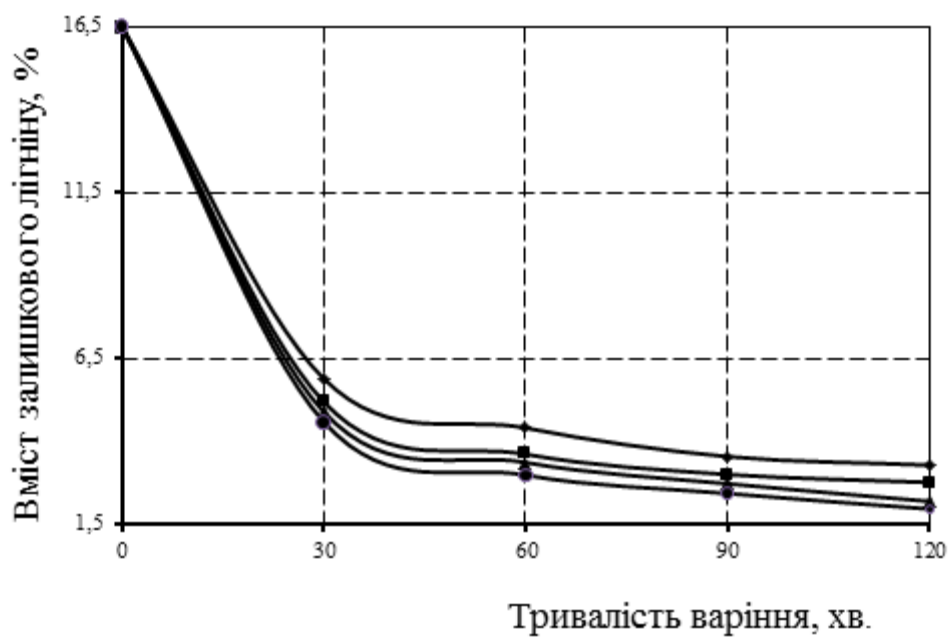
Таблиця 3.1 – Показники вибіркової розчинення лігніну пероксомурашиним способом делігніфікації січки пшеничної соломи

НСООН : H ₂ O ₂ , об'ємних %	СД, %	Сл, %	СВВ, %	ОПТ, %
20/80	92,7	69,4	31,4	60,0
30/70	94,1	65,1	35,3	62,0
40/60	94,7	63,8	35,6	63,2
50/50	95,4	65,3	34,3	63,9
60/40	94,9	63,9	36,4	59,1
70/30	93,8	54,6	45,9	51,3
80/20	92,7	54,2	46,5	50,3
85/15	92,2	53,5	47,4	49,3

Використання НСООН високої концентрації за температури 90±2 °С створює технологічні проблеми за рахунок наближення до температури її кипіння (101°С), тому делігніфікацію стебел пшеничної соломи в подальшому проводили за більш низької концентрації мурашиної кислоти. З метою дослідження впливу концентрації органічної кислоти та тривалості варіння проведено процес делігніфікації рослинної сировини за співвідношення НСООН : H₂O₂ = 50 : 50 об'ємних %, температури 90±2 °С, тривалістю 30 – 120 хв. Концентрація мурашиної кислоти варіювалась від 50 до 85 %. Результати досліджень наведено на рис. 3.2 (а, б)



a



б

Рисунок 3.2 – Залежність показників якості солом'яного ВНФ (*a* – вихід, *б* – вміст залишкового лігніну), одержаної пероксомурашиним способом варіння від концентрації мурашиної кислоти у варильному розчині: -◆- – 50 %, -■- – 60 %, -▲- – 70 %, -●- – 85 %.

Як видно з графічних залежностей (рис. 3.2 а) зі збільшення концентрації мурашиної кислоти у варильному розчині і тривалості варіння вихід солом'яного ВНФ зменшується від 14,7 до 8,2 % від маси абс. сух. сировини за рахунок того, що активне перетворення лігніну за радикально-ланцюговим механізмом сприяє деструкції полісахаридів за участю вільних радикалів. Слід зауважити, що за тривалості варіння більше 100 хв. вихід солом'яної целюлози зі збільшення концентрації змінюється не в значній мірі, лише на 0,5 %, що знаходиться в межах похибки експерименту. Також спостерігається різка зміна забарвлення солом'яної целюлози із коричневого на білий. Це зумовлено тим, що пероксомурашина кислота не тільки руйнує молекулу лігніну, діючи на його ароматичні кільця, а й спричиняє деструкцію хромофорних груп.

При цьому, як видно зі значень виходу целюлози, руйнівна дія пероксомурашиної кислоти на вуглеводну частину після 30 хв процесу делігніфікації незначна, тому що іони гідроксонію H_3O^+ , які утворюються у розчині, практично не взаємодіють із гідроксильними групами полісахаридів.

Слід зауважити, що основна кількість лігніну видаляється з рослинної сировини за перші 30 хв. за концентрації мурашиної кислоти 50 – 60 %, а тому проводити пероксомурашине варіння пшеничної соломи за концентрації більше 60 % рис. 3.2 (а, б) є недоцільним.

Для підтвердження цього висновку здійснено математичне моделювання процесу пероксомурашиної делігніфікації пшеничної соломи та пошук оптимальних умов його проведення. Для цього в якості основних технологічних параметрів, що впливають на показники якості окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, розглядалися наступні змінні (x_i), які після проведення ранжирування за ступенем впливу на вихідні змінні (Y_i), розташовані у наступний ряд:

- концентрація мурашиної кислоти, % (Y_1);
- тривалість варіння, хв. (Y_2);
- рН середовища (Y_3);

- гідромодуль варіння (Y_4);
- ступінь ущільнення (Y_5);
- вологість сировини (Y_6);
- хімічний склад сировини (Y_7).

Оскільки для варіння використовувалася рослинна сировина з однаковою вологістю і хімічним складом, ступенем ущільнення, гідромодулем і рН середовища, то фактори $Y_3 - Y_7$ є сталими в процесі дослідження і тому не враховувалися при одержанні рівнянь регресії.

В якості параметрів оптимізації вибрано наступні показники якості целюлози:

- вихід целюлози, %, (x_1);
- вміст залишкового лігніну, % (x_2).

Математична модель, у відповідності із своїм призначенням, повинна з максимальним ступенем точності відображати механізми процесів, що вивчаються. Саме тому розроблення та подальше дослідження математичних моделей – це цілеспрямоване використання інформації з метою надання можливості вивченню закономірності змінювання досліджуваних властивостей отриманого матеріалу в залежності від значень, які будуть надані вхідним факторам.

В результаті математичної обробки результатів перексомурашиного варіння січки пшеничної соломи було одержано рівняння регресії, які адекватно описують залежності вихідних змінних Y_i від технологічних факторів x_i :

а) математична модель за показником виходу целюлози, %

$$Y_1 = 51,399 - 5,6235x_1 - 6,8569x_2 + 1,706x_1x_2 + 2,837x_1^2 - 0,80156x_2$$

б) математична модель за показником вмісту залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 2,8982 - 1,2682x_1 - 0,66196x_2 - 0,027477x_1x_2 + 0,84835x_1^2 + 0,16875x_2^2$$

Точка оптимуму спостерігається за умов, коли значення факторів x_1 і x_2 набувають наступних значень:

- концентрація мурашиної кислоти $x_2 = 50$ %;
- тривалість варіння $x_2 = 120$ хвилин.

Показники якості отриманої солом'яної целюлози в точці оптимуму мають наступні значення: вихід – 51,7 %, вміст залишкового лігніну – 2,9 % від маси аб. сух. целюлози.

За знайденими статистичними рівняннями регресії $Y_1 - Y_2$, було проведено багатокритеріальну оптимізацію з використанням методу Гаусса – Зейделя, а також визначено компромісну область проведення перексомурашиної делігніфікації пшеничної соломи в залежності від основних технологічних параметрів (x_i), яку наведено на рис. 3.6 (область розташована на площині $x_1 - x_2$) [120].

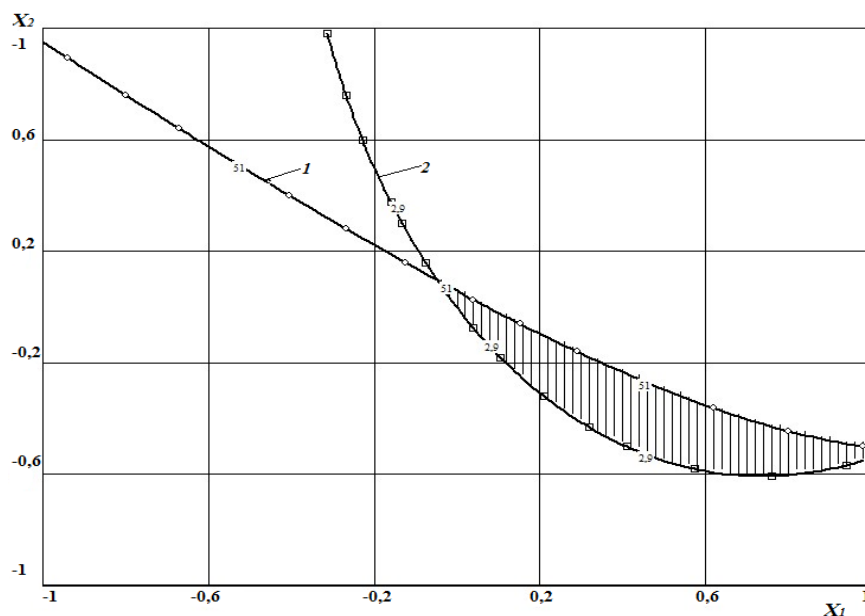


Рисунок 3.3 – Компромісна область проведення перексомурашиної делігніфікації пшеничної соломи: 1 – вихід целюлози, %; 2 – вміст залишкового лігніну, %.

Аналіз одержаних рівнянь регресії, дає змогу стверджувати, що на вихід целюлози в більшій мірі впливає тривалість процесу делігніфікації. Протилежна закономірність спостерігається для показника вмісту

залишкового лігніну, а саме переважає вплив концентрації мурашиної кислоти.

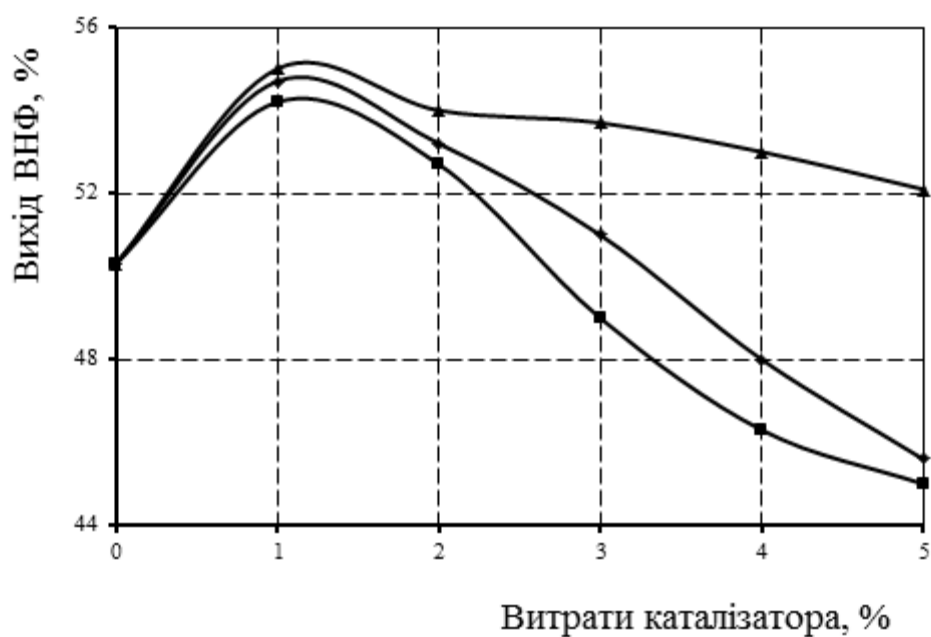
Для інтенсифікації процесу пероксомурашиної делігніфікації пшеничної соломи за визначеними оптимальними умовами: співвідношення $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 50 : 50$ об'ємних %, концентрація мурашиної кислоти 50 %, температура 90 ± 2 °C, тривалість 120 хв. проведено серію варінь з використанням різних за природою каталізаторів. В якості каталізатору використовували вольфрамат натрію ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), молібдат натрію ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та оксид титану (TiO_2) за їх витрат від 1 до 5 % від маси абс. сух. сировини. Вибір даних каталізаторів зумовлений тим, що їхня дія в кислому середовищі є найбільш ефективною [35]. Показники якості одержаної солом'яної целюлози наведено на рис. 3.4 (а, б).

Введення у варильний розчин різних каталізаторів (рис. 3.4 (а, б)) прискорює процеси розчинення макромолекул лігніну і знижує вміст залишкового лігніну на 0,75 – 1,34 % від маси абс. сух. сировини, при цьому вихід зменшується від 2,5 до 9,6 % від маси абс. сух. сировини. Одержані експериментальні дані погоджуються з наведеними в літературних джерелах даними, щодо каталітичної дії вивчених каталізаторів [35].

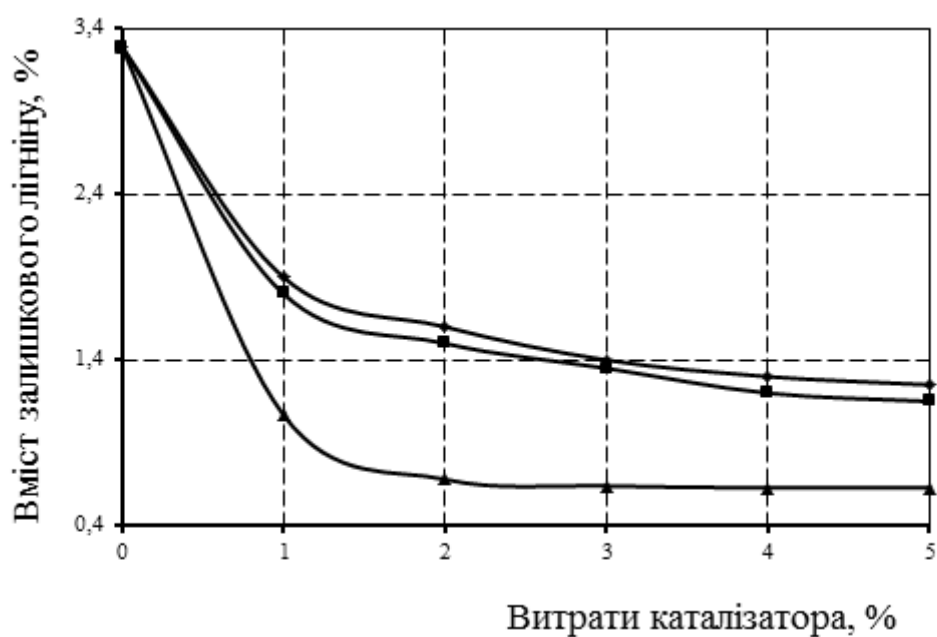
Отримані експериментальні дані свідчать про те, що найбільш селективну дію по відношенню до лігніну має оксид титану (TiO_2), так як за його використання забезпечується максимальне збереження виходу целюлози, а вміст залишкового лігніну зменшується майже у 3 рази у порівнянні з варінням січки пшеничної соломи MILOX способом делігніфікації без використання каталізатора.

Максимальна ефективність оксиду титану досягається за його витрат до 2 % від маси абс. сух. сировини. В цьому випадку спостерігається максимальне зниження вмісту залишкового лігніну в отриманій целюлозі, за максимального збереження виходу, що пояснюється стабілізацією вуглеводної частини сировини. Це в свою чергу призводить до покращення фізико-механічних показників ВНФ. Збільшення витрат каталізатору до 5 % є

економічно недоцільним, так як не спостерігається помітного покращення показників якості солом'яного ВНФ.



a



б

Рисунок 3.4 – Залежність виходу (*a*), вмісту залишкового лігніну (*б*) пероксомурашиного солом'яного ВНФ від витрат каталізатора: -♦- – Na₂WO₄·2H₂O; -■- – Na₂MoO₄·2H₂O; -▲- – TiO₂.

Вплив використання оксиду титану на фізико – механічні показники пероксомурашиного солом'яного ВНФ показано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико – механічні характеристики пероксомурашиного солом'яного ВНФ

Тривалість делігніфікації, хв.	Показники міцності целюлози					
	Розривна довжина, м		Опір роздиранню, мН		Міцність на злам під час багаторазових перегинів, к.п.п.	
	-	TiO ₂	-	TiO ₂	-	TiO ₂
30	3850	4250	284	302	300	400
60	4200	5100	312	349	550	650
90	4800	5900	348	374	700	800
120	5450	6600	372	410	760	870

Аналіз даних табл. 3.2 показує, що фізико – механічні характеристики одержаних волокнистих напівфабрикатів із зростанням тривалості варіння збільшуються, що пояснюється кращими паперотворними властивостями ВНФ за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим вмістом в них геміцелюлоз, які сприяють покращенню механічної міцності. Слід зазначити, що додавання каталізатору до варильного розчину покращує фізико-механічні показники одержаної солом'яної целюлози у порівнянні з варінням без каталізатора: розривну довжину від 10 до 21 %, опір роздиранню від 5 до 11 % та міцність на злам під час багаторазових перегинів від 12 до 33 %. Фізико-механічні характеристики одержаного пероксомурашиного ВНФ із стебел пшеничної соломи не поступаються сульфітній целюлозі марки Ж – 5 ГОСТ 6501 – 82

[121], що свідчить про перспективність її використання у ЦПП для виробництва паперу та картону.

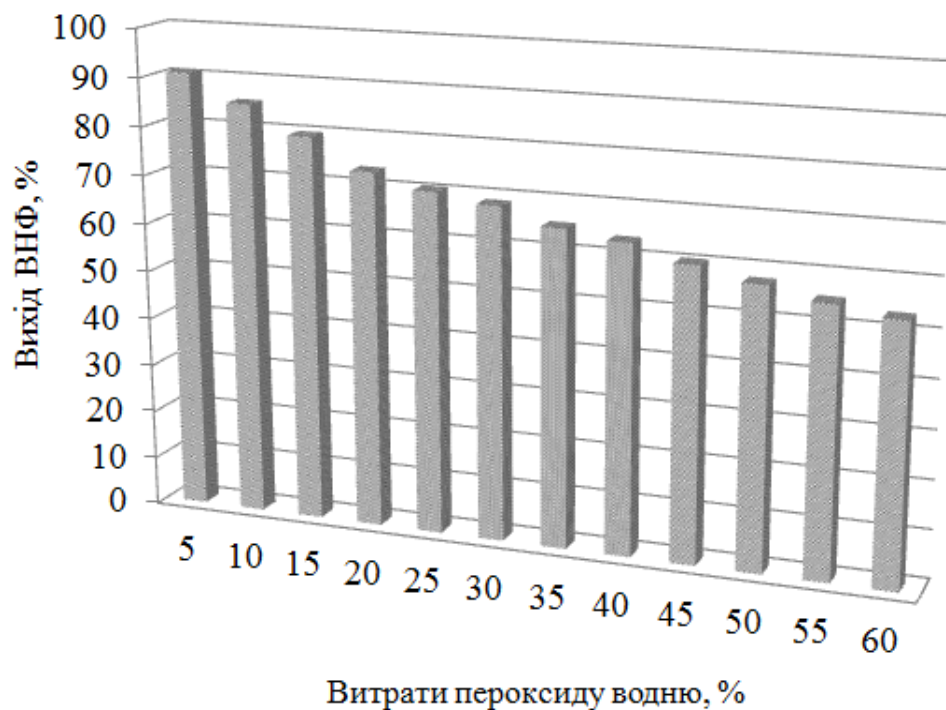
Але використання мурашиної кислоти, яка є досить токсичною і вибухонебезпечною ($t_{\text{спалаху}} = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$), ускладнює практичне застосування способу MILOX. Варто також відзначити, що висока корозійна дія мурашиної кислоти створює низку проблем. Насамперед виникає необхідність використання цирконію для покривання внутрішньої стінки варильного котла за промислового застосування даного способу варіння. Тому було продовжено дослідження можливості одержання солом'яної целюлози іншими більш екологічно безпечними окисно-органосольвентними способами делігніфікації.

3.2 Делігніфікація в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

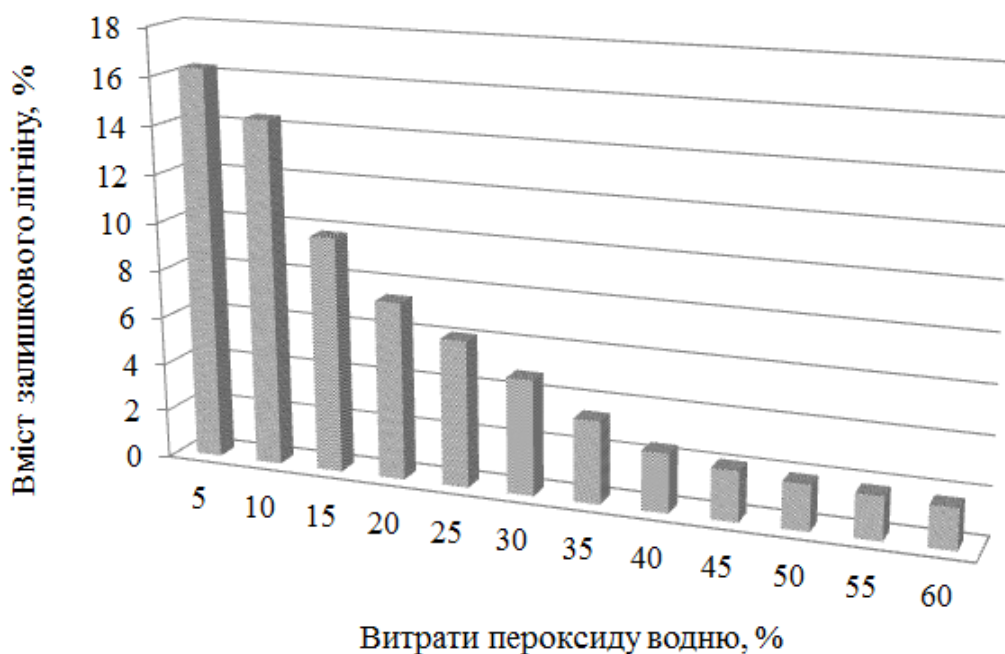
Попередніми дослідженнями було встановлено [122], що варіння рослинної сировини (деревини та недеревної рослинної сировини) перексооцтовим способом делігніфікації потребує великої витрати H_2O_2 (75 – 120 % від маси сировини), який не регенерується з відпрацьованих щолоків. Тому з метою зменшення витрат окисника, і тим самим здешевлення кінцевого продукту проведено серію варінь стебел пшеничної соломи варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за їх співвідношенні $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 75 : 25$ об'ємних %, з додаванням пероксиду водню за різних його витрат від 5 до 60 %, концентрацією H_2O_2 – 50 %. Процес делігніфікації проводили за температури $90 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалості 120 хв., гідромодуля 10:1. Показники якості одержаного ВНФ наведено на рис. 3. 5 (а, б).

Як видно з графічних залежностей рис. 3.5 (а, б) вихід та вміст залишкового лігніну зі зростанням витрат H_2O_2 у варильному розчині зменшуються, так як збільшується концентрація пероцтової кислоти, яка утворюється в процесі варіння. Це призводить до інтенсифікації процесів

звільнення целюлози від інших супутніх частин рослинної сировини: лігніну, геміцелюлоз, смол, жирів та восків.



a



б

Рисунок 3.5 – Залежність виходу (а), вмісту залишкового лігніну (б) окисно-органосольвентного солом'яного ВНФ від витрат перексиду водню у варильному розчині.

Максимальна ефективність видалення лігніну досягається за витрат пероксиду водню 50 % від маси абс. сух. сировини. В цьому випадку спостерігається максимальне зниження вмісту залишкового лігніну до 1,66 % за мінімальних втрат її виходу 57,64 % (рис. 3.4 б). Подальше збільшення витрат окисника є економічно недоцільним, так як вміст залишкового лігніну в одержаному ВНФ практично не змінюється на 0,29 %, що знаходиться в межах похибки експерименту. При цьому вихід ВНФ зменшується на 4,3 %, що є свідченням проходження процесу деструкції вуглеводної частини рослинної сировини.

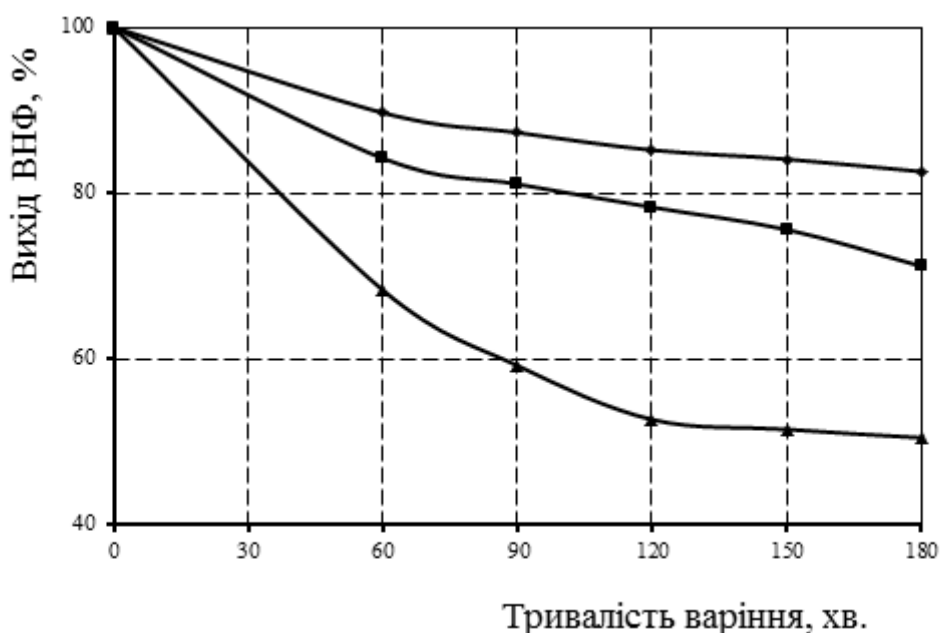
Для оцінки впливу витрат H_2O_2 на процес вибіркової видалення лігніну із стебел пшеничної соломи в процесі окисної делігніфікації розраховано показники вибіркової [120], які наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Показники вибіркової розчинення лігніну в процесі делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

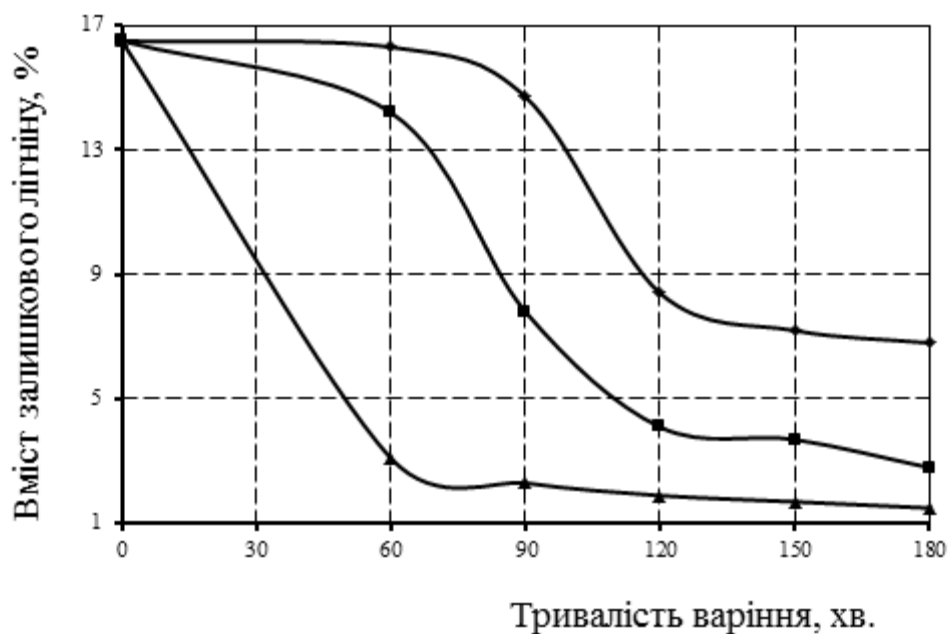
Витрати H_2O_2 , %	СД, %	Сл, %	СВВ, %	ОПТ, %
5	26,1	95,4	5,4	24,9
10	48,6	93,9	6,9	45,6
15	62,3	91,3	9,6	56,8
20	75,5	87,6	13,1	66,1
25	80,0	85,2	15,6	68,2
30	83,6	82,8	17,9	69,2
35	88,1	79,4	21,3	69,9
40	91,0	78,1	22,7	71,1
45	94,5	75,1	25,9	71,9
50	97,6	73,9	28,7	72,1
55	97,6	68,8	31,5	67,2
60	97,6	66,0	34,1	64,4

Проведені розрахунки вказують на те (табл. 3.3), що з підвищенням вмісту пероксиду водню у варильному розчині ступінь делігніфікації і ступінь видалення вуглеводнів зростає, а показник селективності – зменшується. Зменшення селективності розчинення лігніну пов'язане з перевагою видалення вуглеводів із рослинної сировини у порівнянні з видаленням лігніну і підтверджується збільшенням показника СВВ у вивченому інтервалі витрат окисника. Оптимальні значення показників селективності процесу варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню досягаються за витрат H_2O_2 – 50 % від маси абс. сух. сировини.

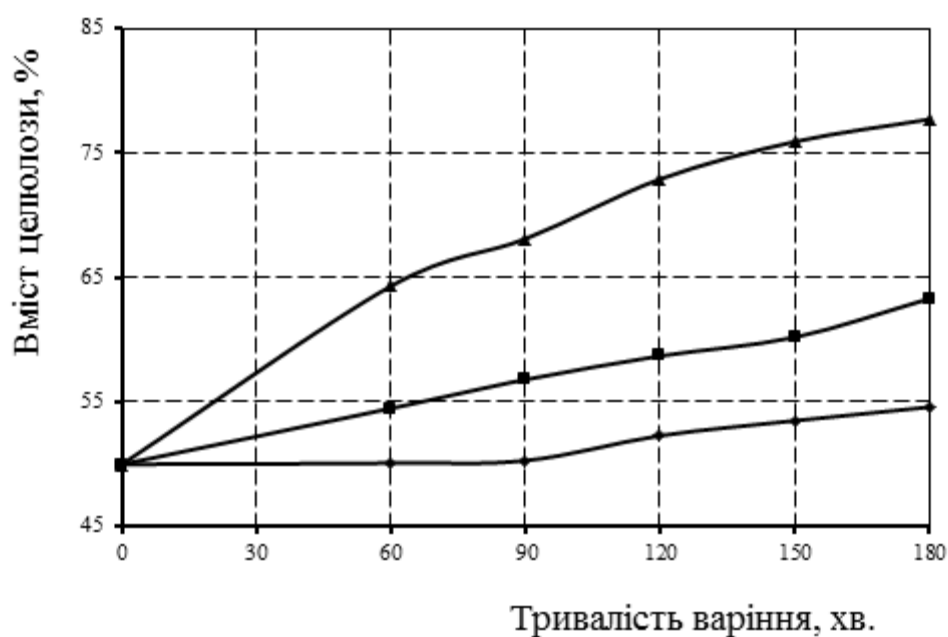
Для встановлення оптимальних параметрів варіння – температури і тривалості процесу делігніфікації проведено окисне варіння пшеничної соломи варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за співвідношення $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 75 : 25$ об'ємних % з додаванням пероксиду водню 50 % від маси абс. сух. сировини, концентрації H_2O_2 – 50 %. Процес делігніфікації проводили за температури 70, 80 та 90 ± 2 °С, тривалості 60, 90, 120, 150 та 180 хв., гідромодуля 10:1. Показники якості оцтово – пероксидного солوم'яного ВНФ наведено на рис. 3.7 (а, б, в).



а



б



в

Рисунок 3.7 – Залежність показників якості оцтово – пероксидного солом'яного ВНФ виходу (а), вмісту залишкового лігніну (б) та вмісту целюлози (в) від тривалості варіння: -◆- – 70 °C, -■- – 80°C, -▲- – 90°C.

Зростання технологічних параметрів призводить до зниження такого показника якості технічної целюлози, як вихід (рис. 3.7 а), що пов'язано з прискоренням процесу деструкції лігніну за рахунок кислотного

розщеплення α -ефірних зв'язків лігніну з утворенням проміжних бензильних карбокатионів. Цим пояснюється і більш легка делігніфікація недеревної рослинної сировини, в якій частка нециклічних структур α -арильного етеру, що відповідають за деструкцію лігніну, майже у 2 рази більша, ніж у лігніні хвойних порід [122-125]. При цьому органічний розчинник, як слабкий нуклеофіл, блокує активні центри лігніну і перешкоджає процесу його конденсації. Пероксидна делігніфікація пшеничної соломи супроводжується частковим руйнуванням полісахаридів, що також призводить до зниження виходу технічної целюлози. Найбільш швидко змінюються арабінани. Кількість глюканів і ксиланів, основних компонентів твердого залишку, рівномірно зменшується в процесі всього варіння. Клітчатка, яка знаходиться в соломі стійка до дії компонентів варильного розчину [122-125].

Аналогічні залежності спостерігаються на рис. 3.7 б, а саме вмісту залишкового лігніну у солом'яній целюлозі від зміни технологічних параметрів. Експериментальні дослідження показали, що основна кількість лігніну видаляється з рослинної сировини за перші 60 – 90 хвилин делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню. Вміст целюлози збільшується за рахунок переходу у варильний розчин розчинної вуглеводної частини рослинної сировини.

Для одержання математичних залежностей показників якості солом'яної целюлози від основних технологічних факторів дослідженого способу варіння був використаний повний факторний експеримент типу 2^2 [120].

В якості факторів X_i , що визначають якість впливають на показники якості солом'яної целюлози досліджувалися: температура варіння, $^{\circ}\text{C}$ (x_1) та тривалість варіння, хв (x_2). За вихідні змінні Y_i , що визначають якість твердого залишку були вибрані: вихід ВНФ, %, (Y_1); вміст залишкового лігніну, % (Y_2); вміст целюлози, % (Y_3).

Вихідні дані для складання матриці планування експерименту наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Рівні та інтервали варіювання факторів варіння солом'яного ВНФ в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

Фактори (x_i)	Рівні варіювання факторів			Інтервал варіювання
	(+1)	(-1)	(0)	
x_1 – температура варіння, °C	90	80	70	10
x_2 – тривалість варіння, хв	180	60	120	60

Розрахунок коефіцієнтів математичних моделей процесу варіння для кожної вихідної змінної Y_i було проведено відповідно до [120]. Значення розрахованих коефіцієнтів рівнянь регресії наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Значення коефіцієнтів рівнянь регресії процесу варіння солом'яної целюлози в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

Y_i / b_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Y_1	+66,29	+0,005155	+21,189	+0,000939	-0,004133	-0,1391
Y_2	+2,62	-0,57747	-0,761	+0,000626	+0,004533	-0,0015
Y_3	+49,826	-0,033267	-0,846	+0,000328	+0,002483	-0,0098

Аналіз розрахованих коефіцієнтів рівнянь регресії (табл. 3.5) показав, що збільшення факторів x_1 та x_2 призводить до зниження виходу і вмісту залишкового лігніну в отриманому ВНФ. Необхідно відмітити, що зростання факторів x_1 та x_2 сприяє покращенню показника вмісту целюлози в твердому залишку. Отримані рівняння регресії були використані для визначення оптимальних значень параметрів проведення процесу варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню.

У процесі математичного моделювання на підставі отриманих рівнянь регресії визначено технологічні параметри проведення процесу варіння та отримано значення показників якості целюлози у вигляді оптимальної точки:

$x_1 = 90$ °С, $x_2 = 180$ хв. Використовуючи одержані математичні залежності було розраховано показники якості солом'яної целюлози у відповідності до досліджених технологічних параметрів, які порівняно з отриманими експериментальними даними, результати наведено у табл. 3.6.

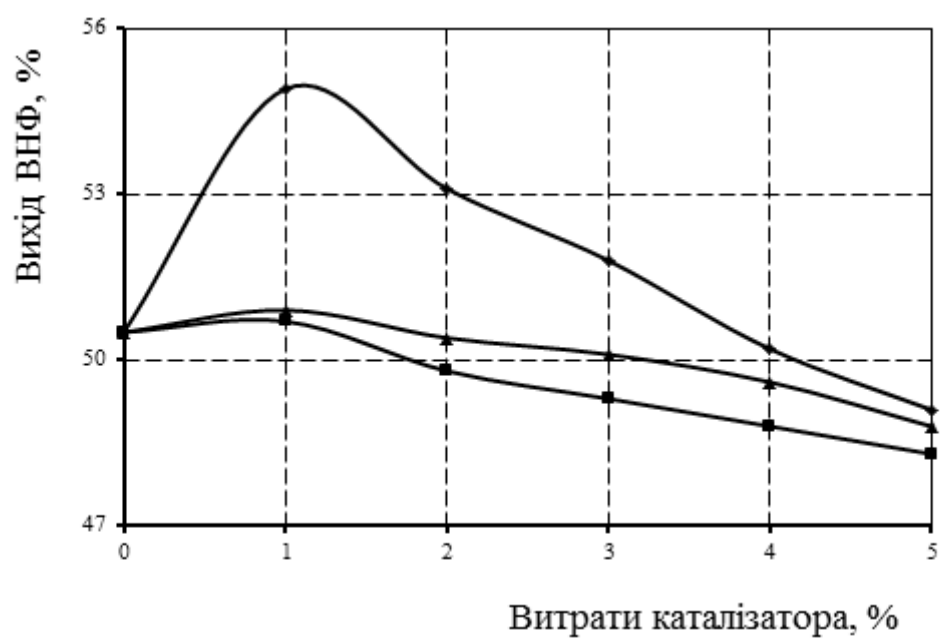
Таблиця 3.6 – Показники якості окисної солом'яного ВНФ

Показники якості	Теоретичні дані	Практичні дані
Вихід целюлози, %	51,6	50,5
Вміст залишкового лігніну, %	1,4	1,3
Вміст целюлози, %	71,2	72,7

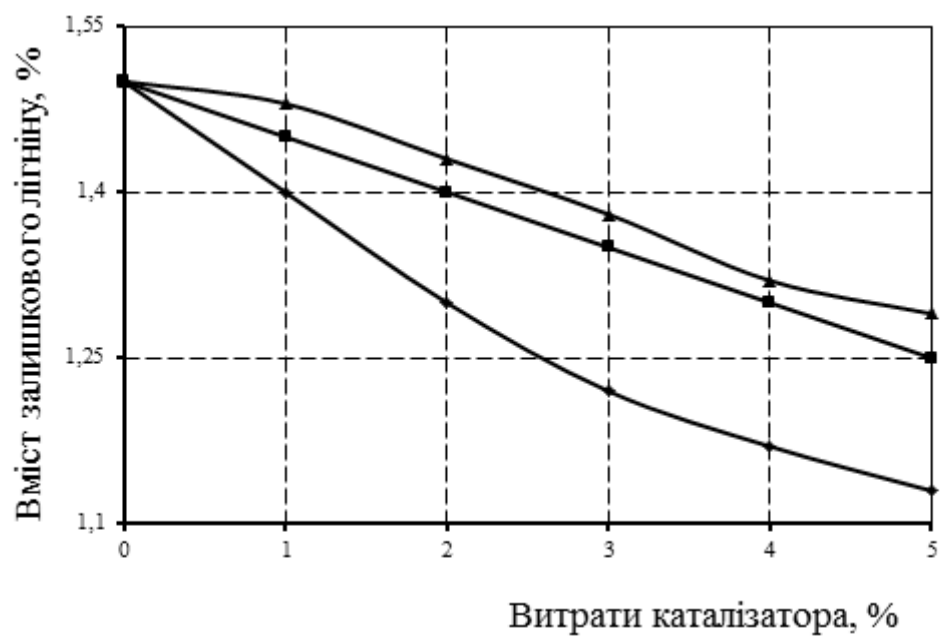
За показниками міцності ВНФ отриманий за встановлених оптимальних умов процесу делігніфікації в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню не поступається сульфатній вибіленій листяній целюлозі марки ОБ-0 за ГОСТ 14940 – 96 [126] (розривна довжина – 6200 м, опір продавлюванню – 210 кПа, опір роздиранню – 425 мН, міцність на злам під час багаторазових перегинів – 625 к.п.п.)

З метою дослідження впливу каталізатора на показники якості одержаної солом'яної целюлози було проведено варіння січки пшеничної соломи за встановленими оптимальними умовами. В якості інтенсифікатора процесу делігніфікації використовували $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 за їх витрат від 1 до 5 % від маси абс. сух. сировини. Показники якості одержаної оцтово – пероксидного солом'яного ВНФ наведено на рис. 3.8 (а, б, в).

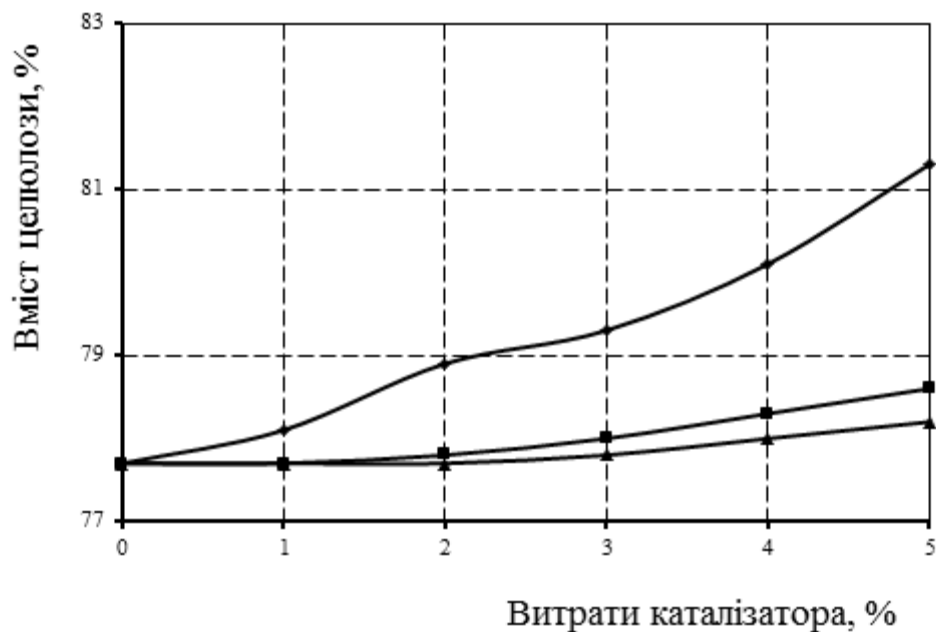
Як видно з наведених даних (рис. 3.8), при додаванні до варильного розчину 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ підвищується вихід солом'яних ВНФ на 4,4 % за однакового ступеня делігніфікації у порівнянні з аналогічними варіннями пшеничної соломи без використання хімічних домішок (значення вмісту залишкового лігніну знаходяться в межах похибки).



a



б



в

Рисунок 3.8 – Вплив витрат каталізатору на показники якості оцтово - пероксидного солом'яного ВНФ: а – вихід, %, б – вміст залишкового лігніну, %, в – вміст целюлози, %: -♦- – Na₂WO₄·2H₂O; -■- – Na₂MoO₄·2H₂O; -▲- – TiO₂.

Використання молібдату натрію та оксиду титану в даній системі є неселективним, так як вони суттєво не покращують показники якості оцтово – пероксидного солом'яного ВНФ.

Більш високий вихід солом'яного ВНФ при додаванні вольфрамату при однаковому ступені делігніфікації зумовлений стабілізацією вуглеводної частини сировини, в наслідок чого зростають і фізико-механічні показники отриманої целюлози, про що свідчать дані табл. 3.7.

Як видно із даних табл. 3.7 показники міцності отриманого окисно-органосольвентного солом'яного ВНФ зростають зі збільшенням витрат Na₂WO₄·2H₂O у варильному розчині. Така закономірність пояснюється сумарним ефектом прискорення процесу делігніфікації і збереженням геміцелюлоз, які мають високу здатність до створення додаткових водневих зв'язків між молекулами полісахаридів.

Таблиця 3.7 – Показники міцності солом'яного ВНФ, одержаного в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню

Витрата $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Розривна довжина, м	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.	Опір	
			роздиранню, мН	продавлюванню, кПа
0	6200	625	425	210
1	6800	640	460	280
2	6850	645	465	290
3	6920	650	480	295
4	7000	655	485	300
5	7100	660	490	305

При витратах каталізатору більше 1 % від маси абс. сух. сировини фізико-механічні показники зростають, але значно повільніше. Тому варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню доцільно проводити за витрат вольфромату натрію 1 % від маси абс. сух. сировини.

З метою порівняння показників якості дослідженого способу делігніфікації з аналогічними характеристиками солом'яного ВНФ, одержаного перексооцтовим варінням, проведено ряд досліджень.

Перексооцтову делігніфікацію січки пшеничної соломи проводили варильним розчином льодяної оцтової кислоти та пероксиду водню за їх співвідношенням 70 : 30 об'ємних %, концентрацією H_2O_2 – 30 %. Окисне варіння в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню» проводили варильним розчином, який містив льодяну оцтову кислоту та воду за їх співвідношенням 75 : 25 об'ємних %, з додаванням пероксиду водню за його витрат 50 % від маси абс. сух. сировини, концентрацією H_2O_2 – 50 %, за температури 90 ± 2 °С, тривалістю від 60 до 180 хв. Гідромодуль варіння

становив 10 : 1. В якості каталізатору використовували $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у кількості 1 % від маси абс. сух. сировини. Показники якості одержаної целюлози наведено в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Показники якості окисно-органосольвентного солом'яного ВНФ

Показник	Тривалість варіння, хв (ПОК / $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$)				
	60	90	120	150	180
Вихід, %	54,8/66,4	50,4/62,1	47,9/59,1	46,2/57,6	45,6/55,9
Вміст залишкового лігніну, %	3,5/4,1	2,9/3,6	2,2/2,8	1,9/2,2	1,3/1,5
Розривна довжина, м	5200/3800	6400/4600	7100/5400	7600/6200	8100/6800
Опір роздиранню, мН	410/290	460/310	510/350	560/380	610/425
Опір продавлюванню, кПа	220/190	260/210	310/230	295/250	350/280

Зі збільшенням тривалості процесу делігніфікації (табл. 3.8) вихід і вміст залишкового лігніну зменшуються, за рахунок того, що протікають не лише реакції делігніфікації, а і реакції деструкції низькомолекулярних полісахаридних складових. Варто відзначити, що основна кількість лігніну видаляється за перші 90 – 120 хв. процесу варіння рослинної сировини дослідженими способами делігніфікації. Дані закономірності обумовлені зворотністю реакцій утворення пероксооцтової кислоти з одночасним протіканням процесів розпаду пероксиду водню та пероксокомплексів з виділенням молекулярного кисню.

Отримані дані показують, що за однакових технологічних параметрів процесу делігніфікації (температура, тривалість та використання каталізатору) вихід целюлози, одержаної в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню» більший на 10 – 12 % за майже однакового ступення делігніфікації, але показники міцності нижчі на 15 – 30 % у порівнянні з «класичним» перексооцтовим варінням пшеничної соломи. Отримані залежності погоджуються з літературними даними [125].

Тому з метою збереження високу виходу ВНФ з одночасним підвищенням її характеристик міцності, не збільшуючи витрат окисника до рівня пероцтового варіння було продовжено розробки процесу делігніфікації пшеничної соломи з використанням оцтової кислоти, пероксиду водню та етилового спирту.

3.3 Делігніфікація в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт

При дослідженні процесу одержання целюлози із січки пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода» за основу було взято технологічні режими, розроблені авторами роботи [65]. Окисне варіння пшеничної соломи в запропонованій системі проводили в дві стадії. На першій стадії хімічна обробка рослинної сировини відбувалася за режимом, наведеним у п. 3.2 за низьких температур 50, 60 та 70 ± 2 °C. Результати проведених досліджень наведено в табл. 3.9.

В результаті хімічного оброблення січки отримано ВНФ з виходом, що характерно для солом'яної маси. Помічено, що підвищення температури від 50 до 70 °C, за рівних інших умов, має переважаючий вплив на делігніфікацію січки пшеничної соломи.

Процес делігніфікації рослинної сировини в системі оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода проходить в м'яких умовах за значного набухання рослинних волокон і має двостадійний характер: фрагментація лігніну (перша стадія варіння) і подальша окисна деструкція

фрагментованого лігніну з переведенням його до варильного розчину (друга стадія варіння). Тому на першій стадії в більшій мірі відбувається саме фрагментація лігніну, що підтверджується високим вмістом залишкового лігніну в одержаному солом'яному волокнистому напівфабрикаті (11,7 – 16,1 % від маси абс. сух. сировини).

Таблиця 3.9 – Показники якості солом'яного ВНФ після першої стадії хімічної обробки пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода

Температура першої стадії обробки, °C	Показники якості ВНФ за тривалості варіння, хв			
	30	60	90	120
Вихід ВНФ, % від абс. сух. сировини				
50	95,3	91,6	88,7	85,6
60	93,3	89,1	87,1	84,4
70	90,6	88,7	86,1	83,2
Вміст залишкового лігніну, %				
50	16,1	15,6	15,3	14,2
60	15,9	15,1	14,5	13,2
70	15,6	14,6	12,6	11,7
Вміст целюлози, %				
50	43,6	44,6	45,9	46,5
60	44,8	45,7	46,8	47,3
70	45,7	46,1	47,6	52,3

З метою визначення оптимальних умов першої стадії хімічної обробки пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт використовували ПФЕ типу 2² [120].

В якості факторів x_i , що впливають на показники якості окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ досліджувалися:

- температура варіння, °C (x_1);
- тривалість варіння, хв (x_2).

В якості параметрів оптимізації вибрано наступні показники:

- вихід ВНФ, %, (Y_1);
- вміст залишкового лігніну, % (Y_2);
- вміст целюлози, % (Y_3)

Статистичною обробкою експериментальних даних розраховано наступні рівняння регресії (в кодованій формі), що адекватно описують залежності вихідних змінних від основних обраних технологічних чинників:

а) математична модель за показником виходу целюлози, %

$$Y_1 = 70,667 - 10,817x_1 - 7,2667x_2 - 2,325x_1x_2 - 4,05x_1^2 + 2,5x_2^2$$

б) математична модель за показником вмісту залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 4,6889 - 2,1x_1 - 2,1667x_2 + 0,375x_1x_2 + 0,86667x_1^2 + 1,1667x_2^2$$

в) математична модель за показником вмісту целюлози, %

$$Y_3 = 62,033 + 5,7x_1 + 2,8667x_2 + 0,675x_1x_2 + 3,1x_1^2 - 1,1x_2^2$$

Отримані рівняння регресії були використані для визначення оптимальних значень параметрів проведення першої стадії варіння. В якості оптимальної точки x_{iopt} визначені такі значення x_i , при яких значення Y_i найкраще задовольняють компромісній області. Значення факторів x_1 і x_2 в оптимальній точці дорівнюють: в натуральних одиницях x_1 (температура варіння) = 60 °C, x_2 (тривалість варіння) = 120 хвилин.

Аналіз наведених рівнянь регресії для виходу, вмісту залишкового лігніну свідчить, що основні фактори варіння x_1 і x_2 мають від'ємний знак. Тому збільшення температури (x_1) та тривалості процесу делігніфікації (x_2) призводить до зменшення вказаних вище показників якості ВНФ. Для значення вмісту целюлози основні фактори варіння x_1 і x_2 , мають додатній знак, що є свідчення про збільшення вмісту целюлози за підвищення

температури та тривалості варіння. Переважаючу дію серед цих факторів має температура варіння.

Показники якості солом'яних ВНФ, які розраховані за допомогою одержаних рівнянь регресії, в точці оптимуму мають наступні значення:

- вихід ВНФ – 84,4 %;
- вміст залишкового лігніну – 13,2 %;
- вміст целюлози – 47,3 %.

Методом багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харінгтона D для знайдених рівнянь регресії $Y_1 - Y_3$ визначено компромісну область проведення першої стадії процесу варіння пшеничної соломи в залежності від основних технологічних параметрів (x_i), яка ведена на рис. 3.9 (область розташована на площині $x_1 - x_2$).

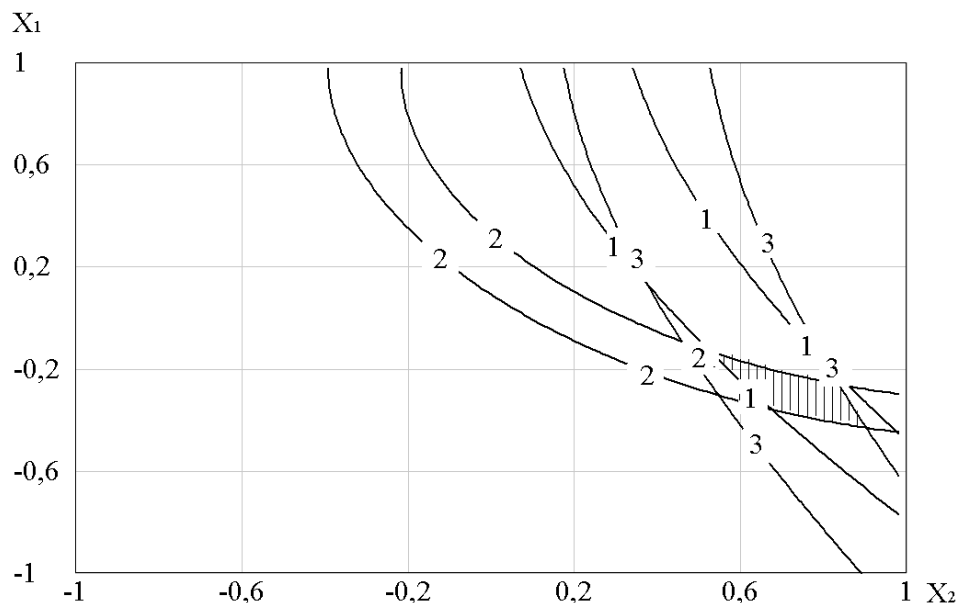
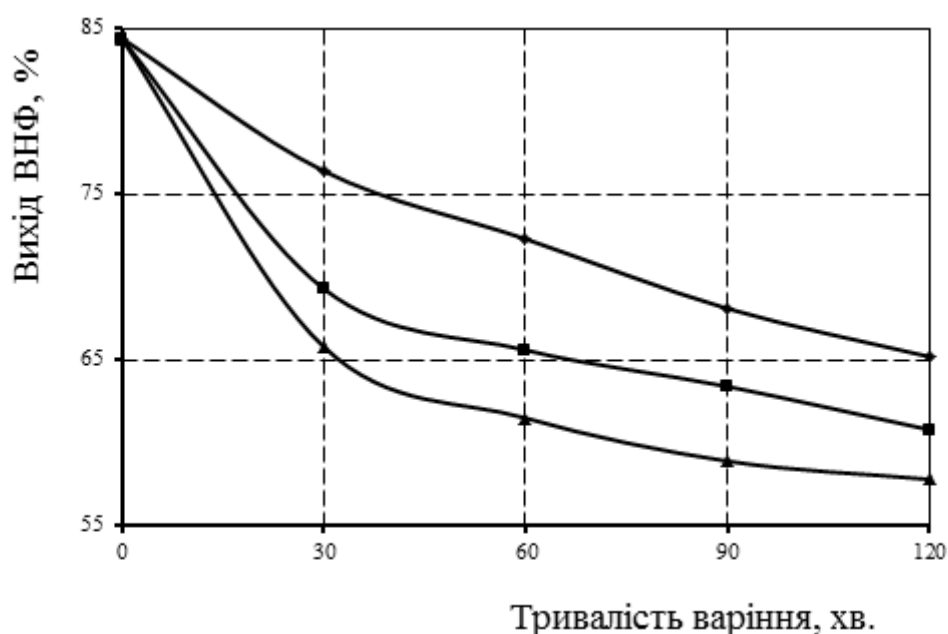


Рисунок 3.9 – Компромісна область проведення першої стадії процесу варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню: 1 – вихід ВНФ, %; 2 – вміст залишкового лігніну, %; 3 – вміст целюлози, %.

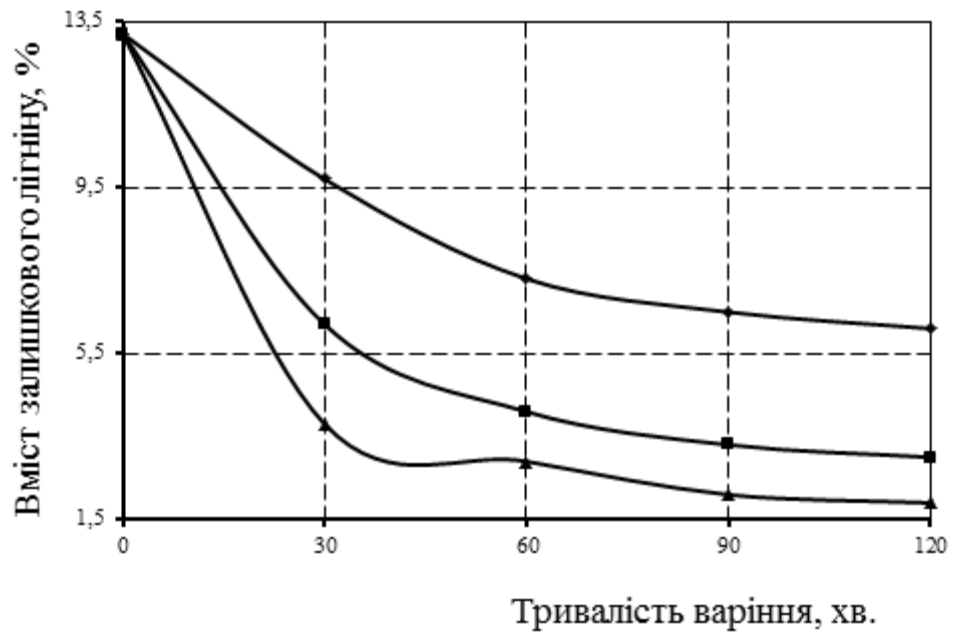
В ході виконання роботи було проведено другу стадію варіння, виходячи з отриманих оптимальних значень технологічних параметрів

першої стадії процесу делігніфікації. Другу стадію варіння січки пшеничної соломи проводили з додаванням до варильного розчину 40 мл спирту, що становить 40 % від загального об'єму варильного розчину, на заміну відповідної кількості відпрацьованого варильного розчину, за температури 80, 90 та 100 °С, тривалістю від 60 до 120 хв. Гідромодуль процесу делігніфікації становив 10 : 1. Результати впливу тривалості і температури процесу делігніфікації на якість солом'яної целюлози наведено на рис. 3.10 (а, б, в).

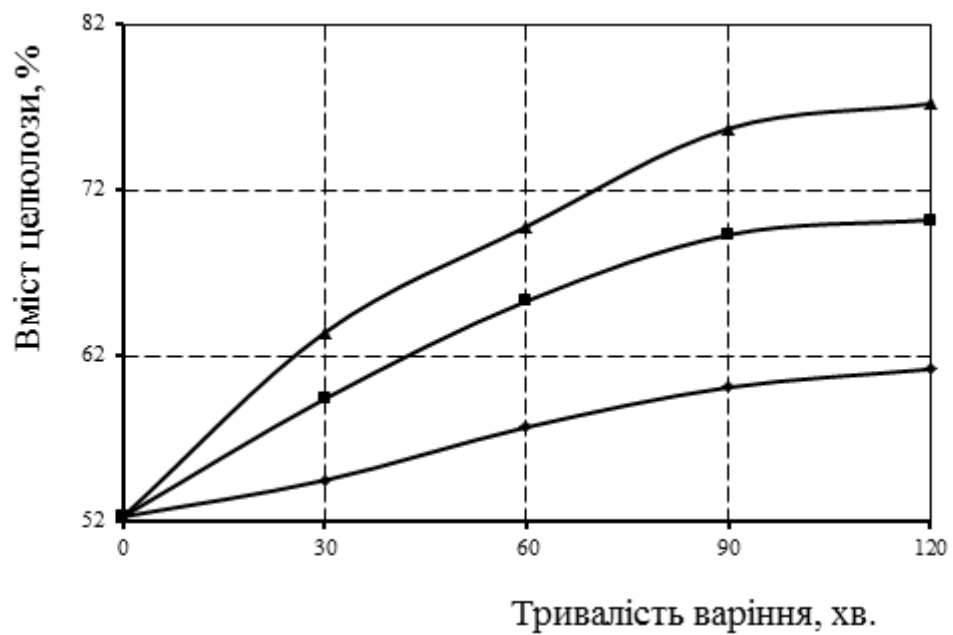
Як видно з графічних залежностей рис. 3.10 зі збільшенням температури та тривалості варіння, вихід солом'яної ВНФ зменшується від 84,4 до 58,9 %. Вміст залишкового лігніну зменшується від 13,2 до 2,1 % від маси абс. сух. сировини. У порівнянні з аналогічним варінням без використання спирту вихід більший на 3 – 5 %, при однаковому ступені делігніфікації.



a



б

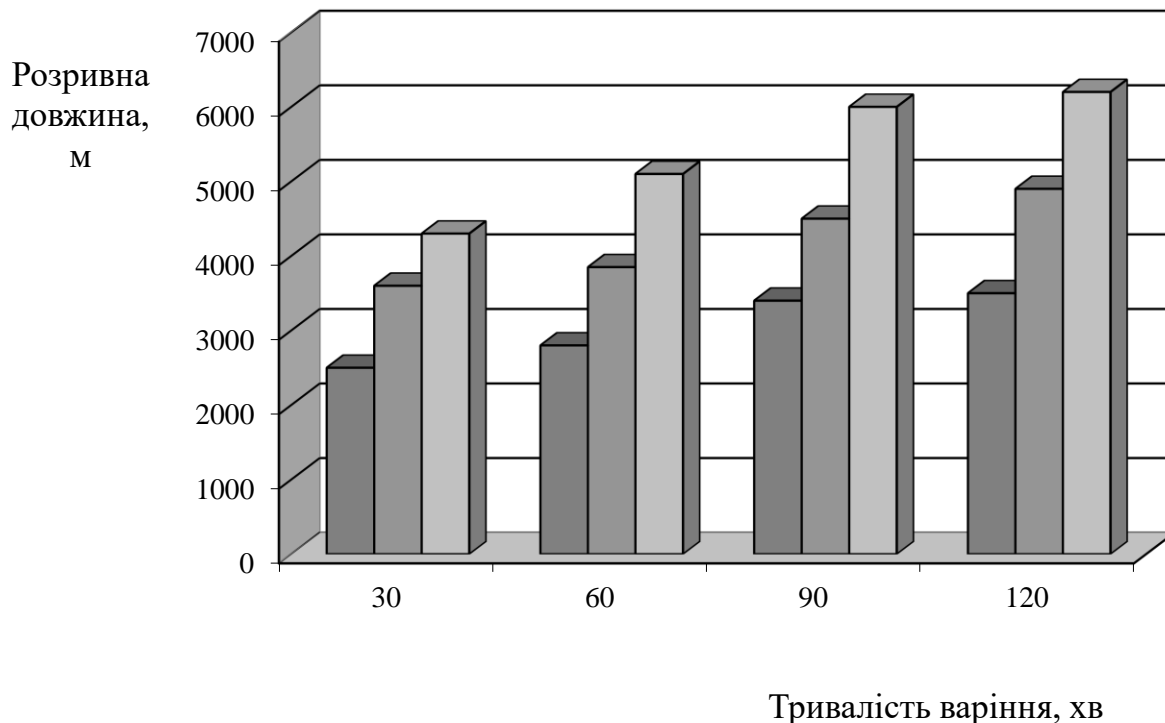


в

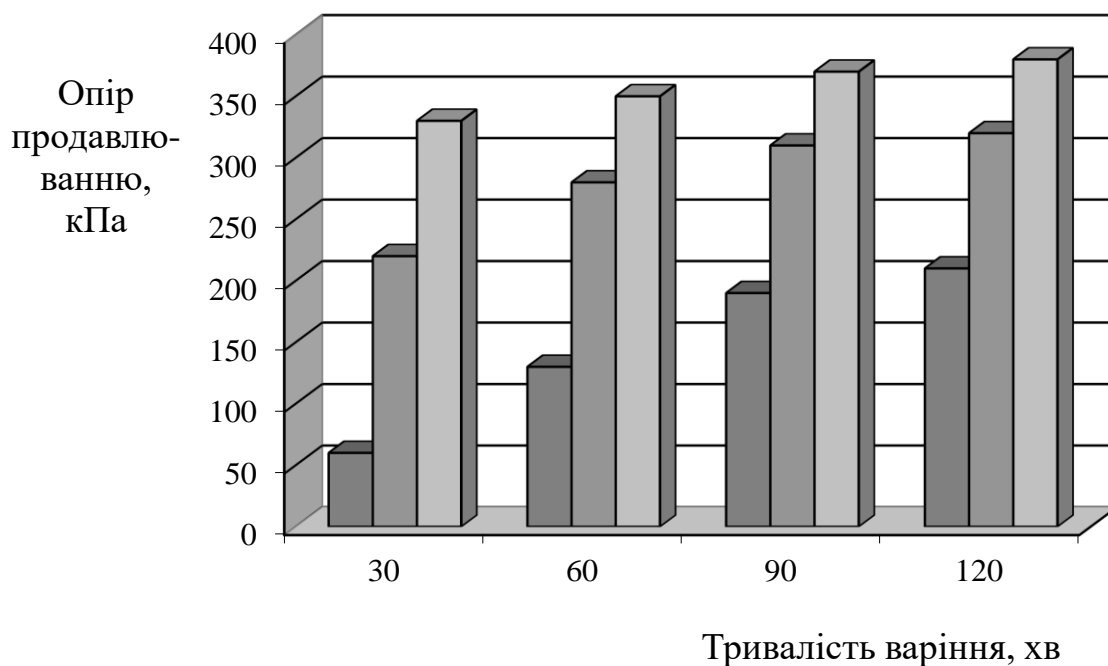
Рисунок 3.10 – Залежність виходу (а), вмісту залишкового лігніну (б) та вмісту целюлози (в) в солом'яному ВНФ від тривалості процесу варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт (друга стадія) за різних температур: -♦- – 80°C, -■- – 90°C, -▲- – 100 °C

Це свідчить про те що, введення етилового спирту підвищує швидкість та вибірковість процесу делігніфікації січки пшеничної соломи пероцтовою кислотою, яка утворюється в процесі варіння. На цій стадії варіння відбувається окисна деструкція фрагментованого лігніну з переведенням його до варильного розчину.

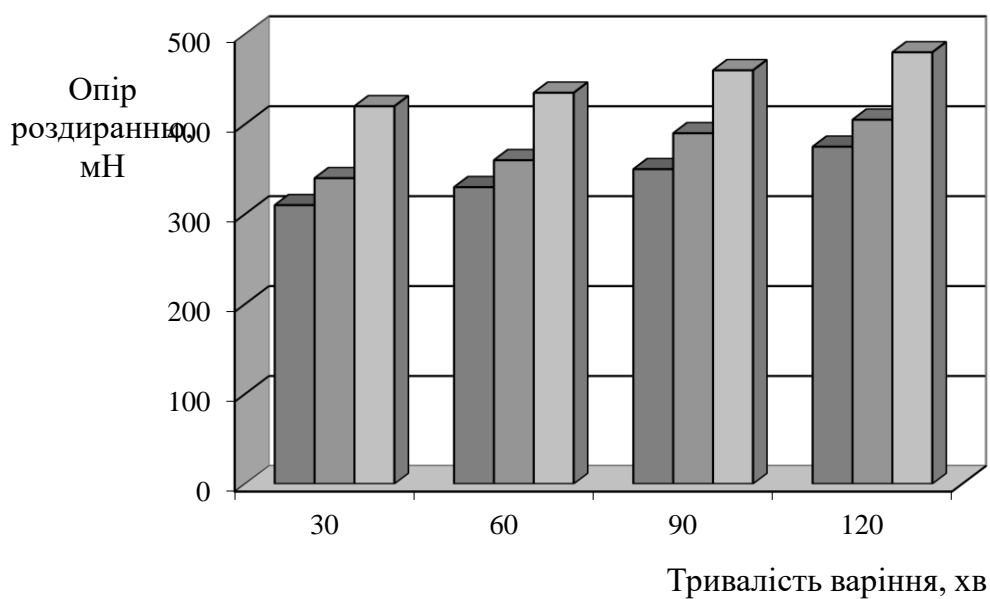
Експериментальні дослідження показали, що процес делігніфікації січки соломи в дослідженій системі припиняється після 90 хв варіння. Подальше продовження варіння призводить до деструкції вуглеводневих компонентів рослинної сировини, а саме за майже однакового вмісту залишкового лігніну, відбувається зниження виходу на 4 – 6 %. Показники міцності одержаної оцтово – пероксидно – спиртової солом'яної целюлози наведено на рис. 3.11 (а, б, в).



a



б



в

Рисунок 3.11 – Залежність розривної довжини (*а*), опору продавлювання, кПа (*б*) та опору роздирання (*в*) солом'яного ВНФ від тривалості процесу варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – вода – етиловий спирт за різних температур: ■ – 80°C, ■ – 90°C, ■ – 100°C

Із наведених на рис. 3.11 даних видно, що зі збільшення тривалості варіння до 90 хв, фізико – механічні показники одержаних волокнистих напівфабрикатів зростають, що пояснюється кращими паперотворними властивостями солом'яної целюлози за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між полісахаридами і високим вмістом в них геміцелюлоз. Подальше збільшення тривалості варіння не в значній мірі покращує показники міцності.

Слід відзначити, що етанол, навіть в умовах низькотемпературної делігніфікації, володіє високою розчинювальною здатністю по відношенню не тільки до ліпідів, але і до лігніну. Доведено, що в умовах делігніфікації рослинної сировини ефективність спиртів підвищується при використанні їх у суміші з водою, а також в присутності оцтової кислоти. При цьому передбачається, що при алкоголізі відбувається гідроліз складноєфірних і ацетальних зв'язків між лігніном і вуглеводами з подальшою заміною останніх на спирт і з утворенням розчинного в умовах процесу алкоголь-лігніну [127].

Відомо [124, 125, 127-129], що фізико-механічні показники органосольвентних ВНФ також залежать від рН органічних розчинів. Так, у волокнистих напівфабрикатах, одержаних в кислому середовищі, як правило, вони нижчі, ніж одержані у лужному середовищі. Особливо це стосується показника опору роздиранню, на значення якого впливає вміст геміцелюлоз у ВНФ, структура одержаних ВНФ, властивості поверхні волокон. З експериментальних даних, видно, що солом'яний ВНФ, одержаний дослідженим способом делігніфікації за показником розривної довжини наближається до відповідних показників целюлози одержаних за лужного рН. Показник опору роздиранню у два рази менший, що погоджується з літературними даними.

Для визначення оптимальних умов другої стадії процесу делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт використовували ПФЕ типу 2² В якості факторів x_i , що

впливають на показники якості окисно-органосольвентного солом'яного ВНФ досліджувалися:

- температура варіння, °C (x_1);
- тривалість варіння, хв (x_2).

В якості параметрів оптимізації вибрано наступні показники:

- вихід ВНФ, %, (Y_1);
- вміст залишкового лігніну, % (Y_2);
- вміст целюлози, % (Y_3);
- розривна довжина, м (Y_4);
- опір продавлюванню, кПа (Y_5);
- опір роздиранню, мН (Y_6).

Статистичною обробкою експериментальних даних розраховано наступні рівняння регресії (в кодованій формі), що адекватно описують залежності вихідних змінних від основних обраних технологічних чинників:

Вихід волокнистого напівфабрикату, %

$$Y_1 = 64,211 - 4,6333x_1 - 4,6167x_2 + 0,8x_1x_2 + 1,0333x_1^2 + 0,98333x_2^2,$$

Вміст залишкового лігніну, %

$$Y_2 = 3,8556 - 2,4167x_1 - 1,45x_2 + 0,425x_1x_2 + 0,81667x_1^2 + 0,71667x_2^2,$$

Вміст целюлози, %

$$Y_3 = 66,9 + 6,4167x_1 + 5,2167x_2 + 1,775x_1x_2 - 0,95x_1^2 - 1,95x_2^2,$$

Опір роздиранню, мН

$$Y_4 = 498,89 + 80x_1 + 56,667x_2 - 20x_1x_2 - 3,3333x_1^2 - 13,333x_2^2,$$

Опір продавлюванню, кПа

$$Y_5 = 292,78 + 103,33x_1 + 61,667x_2 - 30x_1x_2 - 31,667x_1^2 - 6,6667x_2^2,$$

Розривна довжина, м

$$Y_6 = 3277,8 + 1291,7x_1 + 775x_2 + 362,5x_1x_2 + 958,33x_1^2 + 58,333x_2^2,$$

З отриманих рівнянь видно, що більший вплив на фізико – механічні показники має температура процесу делігніфікації.

Отримані рівняння регресії були використані для визначення оптимальних значень параметрів проведення процесу варіння. В якості оптимальної точки x_{iopt} визначені такі значення x_i , при яких значення Y_i найкраще задовольняють компромісній області. Значення факторів x_1 і x_2 в оптимальній точці дорівнюють: в натуральних одиницях x_1 (температура варіння) = 100 °С, x_2 (тривалість варіння) = 90 хв.

Методом багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності Харінгтона D для знайдених рівнянь регресії $Y_1 - Y_6$ визначено компромісну область проведення варіння пшеничної соломи в залежності від основних технологічних параметрів (x_i), яку наведено на рис. 3.12.

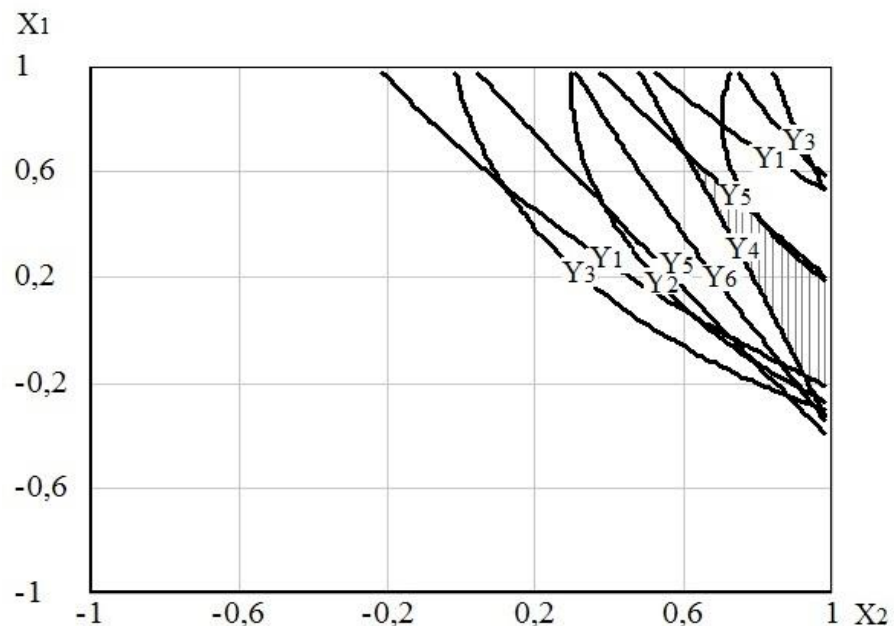


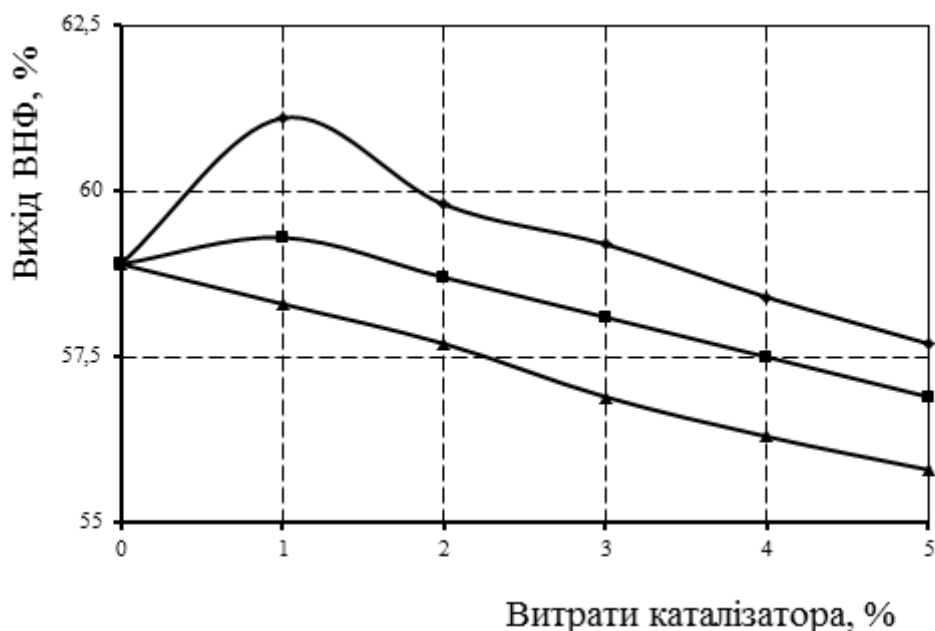
Рисунок 3.12 - Компромісна область проведення другої стадії варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт: 1 – вихід ВНФ; 2 – вміст залишкового лігніну; 3 – вміст целюлози; 4 – розривна довжина; 5 – опір продавлюванню; 6 – опір роздиранню.

Показники якості солом'яних ВНФ, які розраховані за допомогою одержаних рівнянь регресії, в точці оптимуму мають наступні значення:

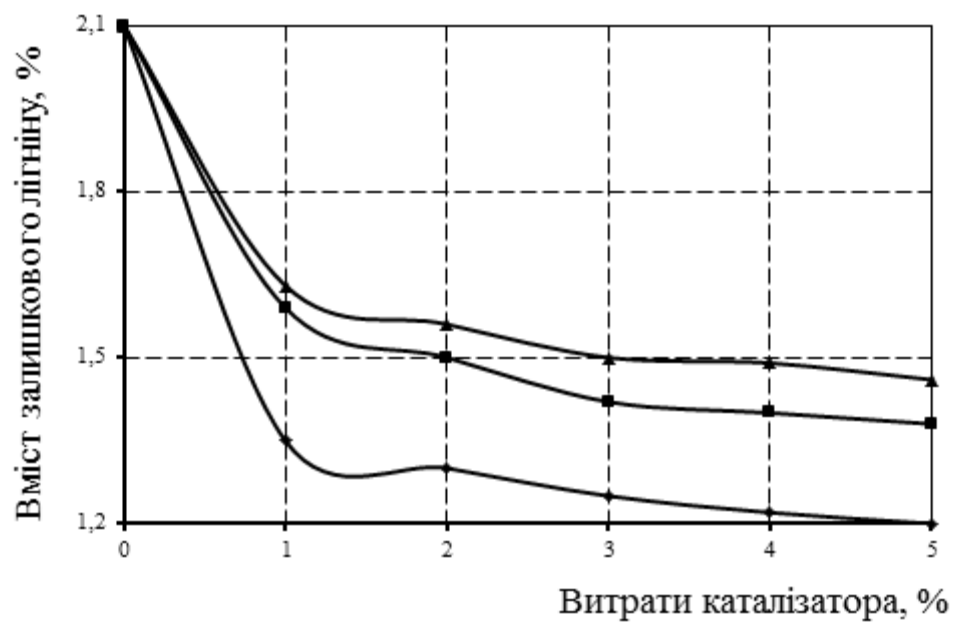
вихід – 59,8 %; вміст залишкового лігніну – 2,0 %; вміст целюлози – 74,2 %; опір роздиранню – 465 мН; опір продавлюванню – 370 кПа; розривна довжина – 6100 м.

За показниками міцності ВНФ, отриманий за оптимальних умов процесу делігніфікації в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт не поступається сульфатній вибіленій хвойній целюлозі марки ХБ – 4 за ГОСТ 9571 – 89 [130].

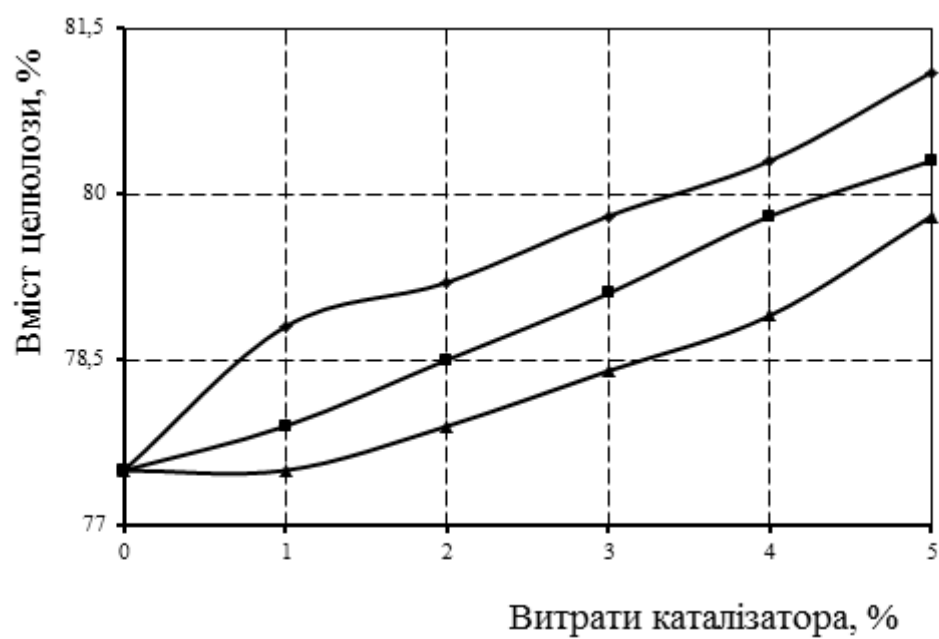
Для збільшення селективної дії складу варильного розчину було досліджено вплив каталізатору на показники якості оцтово – пероксидно – спиртового солом'яного ВНФ. Варіння січки пшеничної соломи проводили за оптимальних умов, визначених вище. В якості інтенсифікатора процесу делігніфікації використовували $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та TiO_2 за їх витрат від 1 до 5 % від маси абс. сух. сировини. Показники якості одержаної солом'яної целюлози наведено на рис. 3.13 (а, б, в).



a



б



в

Рисунок 3.13 - Вплив витрат каталізатору на показники якості окисної солом'яної целюлози: *а* – вихід, %, *б* – вміст залишкового лігніну, %, *в* – вміст целюлози, %: -♦- – Na₂WO₄·2H₂O; -■- – Na₂MoO₄·2H₂O; -▲- – TiO₂.

Введення у варильний розчин каталізаторів, які вивчалися, призвело до

зниження вмісту залишкового лігніну в отриманому волокнистому напівфабрикаті від 2,0 до 1,35 % від маси абс. сух. сировини, при цьому вихід збільшується від 59,1 до 61,1 % від маси абс. сух. сировини. Вміст целюлози збільшується від 77,2 до 81,1 %. Такі зміни показників якості солом'яної целюлози пов'язані з прискоренням процесу розчинення макромолекул лігніну і переведення їх до варильного розчину і кращим збереженням низькомолекулярних фракцій целюлози і геміцелюлоз.

Як видно з наведених даних (рис. 3.12), збільшення витрат каталізатору більше 1 % від маси абс. сух. сировини суттєво не покращує показники якості солом'яної целюлози, одержаної в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. При додаванні до варильного розчину 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ підвищується вихід ВНФ на 3,0 % за однакового ступеня делігніфікації у порівнянні з аналогічними варіннями пшеничної соломи без використання хімічних домішок (значення вмісту залишкового лігніну знаходяться в межах похибки). Використання молібдату натрію та оксиду титану в даній системі є неселективним. Вплив витрат каталізатора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на показники міцності целюлози одержаної в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт наведено в таб. 3.10.

З даних табл. 3.10 видно, що фізико-механічні характеристики одержаних волокнистих напівфабрикатів із зростанням витрат каталізатора збільшуються. Одержаний солом'яний ВНФ в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт за однакового ступеня делігніфікації має більший вихід на 2 – 13 % і вищі показники міцності на 6 – 30 % у порівнянні з варінням пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню та пероксооцтового, відповідно. Тому розроблений спосіб одержання солом'яного ВНФ може бути рекомендований до промислового впровадження.

Таблиця 3.10 – Показники міцності солом'яного ВНФ

Витрата $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Розривна довжина, м	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.	Опір	
			роздиранню, мН	продавлюванню, кПа
0	6100	590	465	370
1	7700	680	540	440
2	7800	685	560	460
3	7900	690	600	480
4	8000	695	620	500
5	8100	700	630	520

Після делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню - етиловий спирт було проаналізовано промивні води. Визначено органолептичні показники, показник змулених та розчинних речовин та окисність. Промивні води за зовнішнім виглядом не мали осаду, були прозорі, безбарвні та не мали різкого запаху. Вміст змулених речовин становив 0,3 мг/дм³. Окисність промивних вод – 1,072 мг О₂/дм³, що не перевищує гранично допустимі скиди у водоймища целюлозно – паперової промисловості [110]. Тому дані води можна рекомендувати для повторного використання в технологічному процесі для промивання целюлози після осадження волокна.

3.4 Мікроскопічне дослідження окисно – органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів

В сучасних наукових та прикладних дослідженнях застосовують світлову та електронну мікроскопії, в яких відповідно для дослідження використовують світлові і електронні промені. Оптична просвітна мікроскопія (світлова мікроскопія) характеризується малою глибиною

різкості і відносно невисокою роздільною здатністю, яка визначається довжиною хвилі світлового променя і складає приблизно мікромметр [131].

Електронний мікроскоп завдяки високій роздільній здатності (більш ніж на два порядки вище у порівнянні зі світловим мікроскопом) дозволяє спостерігати тонкі особливості і деталі структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні. Ці прилади за своїм призначенням розділяють на трансмісійні і скануючі електронні мікроскопи.

За допомогою методики скануючої електронної мікроскопії встановлено морфологічні особливості поверхні отриманої окисно – органосольвентної солом'яної целюлози [132].

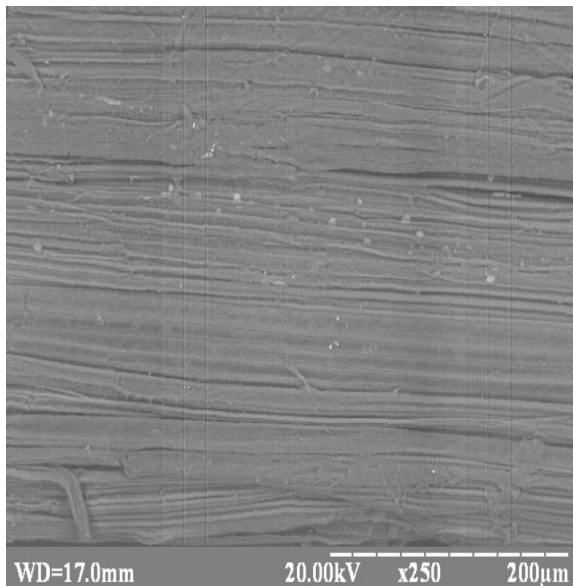
Препарати пшеничної соломи та окисно-органосольвентних солом'яних ВНФ, одержаних за оптимальних умов пероксомурашиним способом, в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню» та «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» вивчали і фотографували під мікроскопом РЕМ – 100I. Результати досліджень показано на рис. 3.14.

Мікроскопічне дослідження будови пшениці дозволило встановити, що міжвузля соломи складається з трьох видів тканин: епідермальної, основної та провідної. Для соломи пшениці характерним є розташування провідних пучків в два кола. Стебло соломи пшениці зовні вкрите шаром клітин епідермісу. Клітини епідермісу різняться за своєю формою та величиною. Довжина цих клітин сягає лише 0,5 мм, ширина – 0,01 – 0,02 мм, тобто вони є досить дрібними. Під епідермісом розташовується суцільний шар склеренхіми, в якому знаходяться м'які провідні пучки зовнішнього кола. Тяжі волокон, що знаходяться з зовнішньої сторони пучків, доходять до епідермісу.

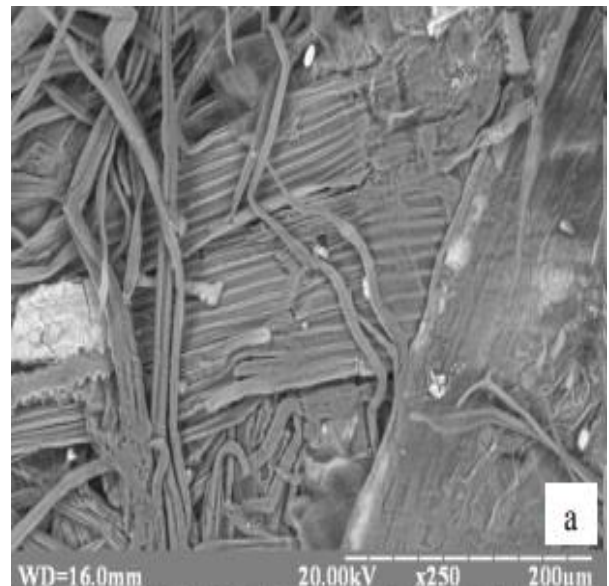
Провідні пучки колатерального типу. Вони складаються з елементів флоєми, ксилеми і паренхіми та оточені кільцем склеренхіми. Склеренхимні волокна складають основну частину. Це довгі тонкі стрічкоподібні клітини з загостреними кінцями, що нагадують волокна лібриформу листяної целюлози. Ці волокна мають зрушення, колінця, вузький канал, дрібні пори.

Слід відмітити, що товщина кліткових стінок і розмір порожнини досить сильно варіюється від дуже широких до вузьких. Довжина цих склеренхімних волокон коливається в межах 0,5 – 1,5 мм, ширина – 0,01 – 0,02 мм.

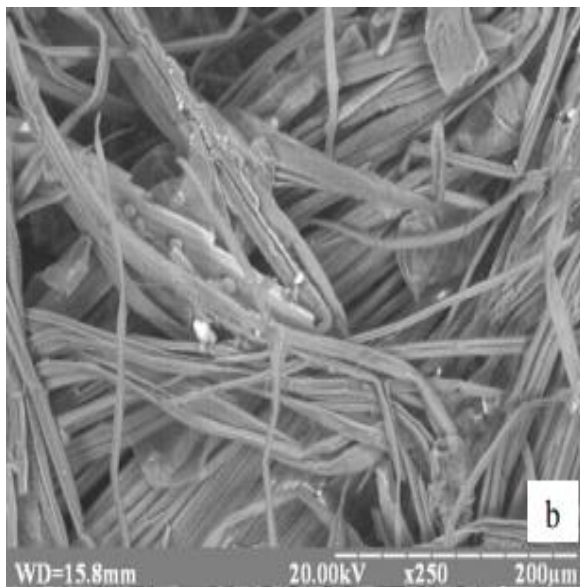
До центру від склеренхімного кільця розташовується основна паренхіма. Центральна частина паренхіми утворює серцевину соломини пшениці, яка переходить у вузли при подовженні стебла. Паренхимні клітини – широкі тонкостінні клітини з округлими краями. Вони бувають різних розмірів – від дрібних, у вигляді барилиць, до довгих і широких. Ширина цих клітин коливається в межах 0,03 – 0,07 мм.



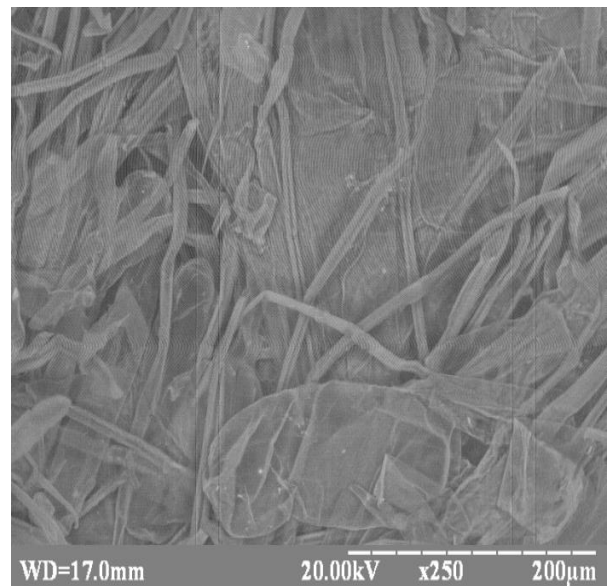
a



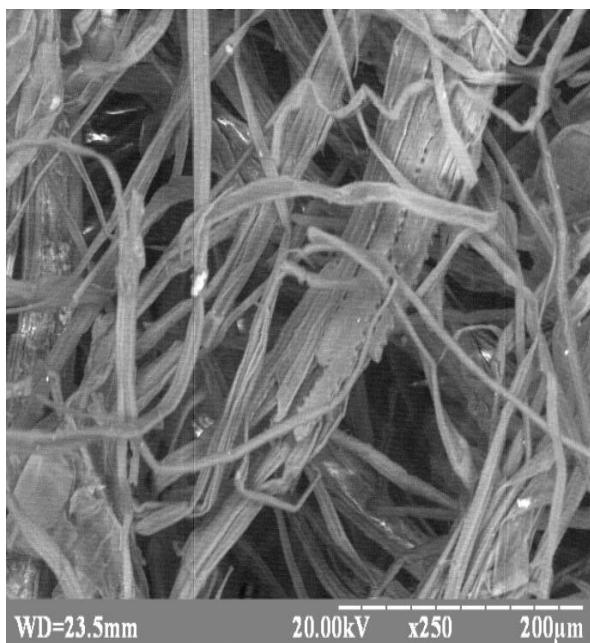
б



в



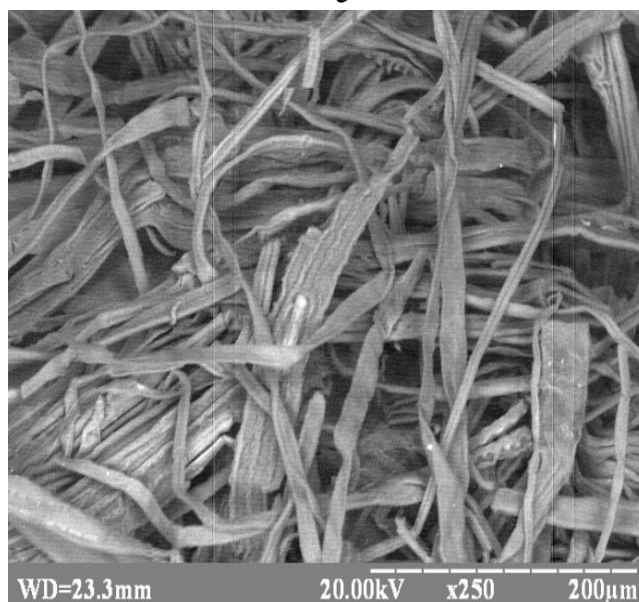
г



а



б



в

Рисинок 3.14 – Мікроскопічна будова соломи пшениці (а); солом'яних ВНФ одержаних різними окисно-органосольвентними способами варіння: ПОМК (б); ПОМК + TiO_2 (в); в – ОП (г); ОП + $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (д); ОПС (е); ОПС + $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » (е).

Значну частину (30 %) складають судини трьох типів: пористі, зі спіральним потовщенням та з кільчастим потовщенням. Зазвичай в процесі варіння судини з кільчастим потовщенням руйнуються і залишаються більш

стійкі до хімічних реагентів вторинні кільчасті потовщення. Крім вище згаданих судин зустрічаються трахеїди зі сходишковими порами.

В процесі делігніфікації відбувається видалення лігніну з міжкільцевого простору судин і їх руйнування на окремі кільцеві утворення з середнім розміром близько 50 мкм.

В роботі було досліджено вплив різних варильних розчинів на структуру та розмірні характеристики целюлозних волокон (рис. 3.14). З рисунку видно, що використання хімічних реагентів та додавання до них каталізатору призводить до якісної зміни структури екстрагованих волокон: відбувається зменшення їх поперечних розмірів і підвищення рівномірності розподілу.

3.5 Лігнін – вуглеводнева діаграма

Для волокнистих напівфабрикатів, які використовуються у виробництві паперу, ідеальним процесом делігніфікації вважається такий, який руйнує лігнін, виводить його із рослинної сировини і максимально зберігає вуглеводи (целюлози і геміцелюлози). Ілюстрацією такої вибіркової дії хімічних реагентів варильних розчинів на лігнін є так звані лігнін-вуглеводні діаграми.

Вченими були запропоновані вуглеводні діаграми Росса [133], Шмідта [134], Гірца [135], які побудовані для традиційних способів делігніфікації рослинної сировини. Для порівняння ефективності різних процесів дегніфікації січки пшеничної соломи на рис. 3.15 наведено діаграму, яка характеризує залежність виходу одержаного волокнистого напівфабрикату від вмісту в ньому залишкового лігніну.

Похила лінія «ідеальної делігніфікації» (рис. 3.15) характеризує максимальний вміст полісахаридів рослинної сировини для певного вмісту залишкового лігніну у волокнистому напівфабрикаті. Тому, чим ближче лінія конкретного процесу делігніфікації до лінії «ідеальної делігніфікації» для

певного залишкового лігніну, тим більший вихід ВНФ за рахунок збереження, перш за все, полісахаридів.

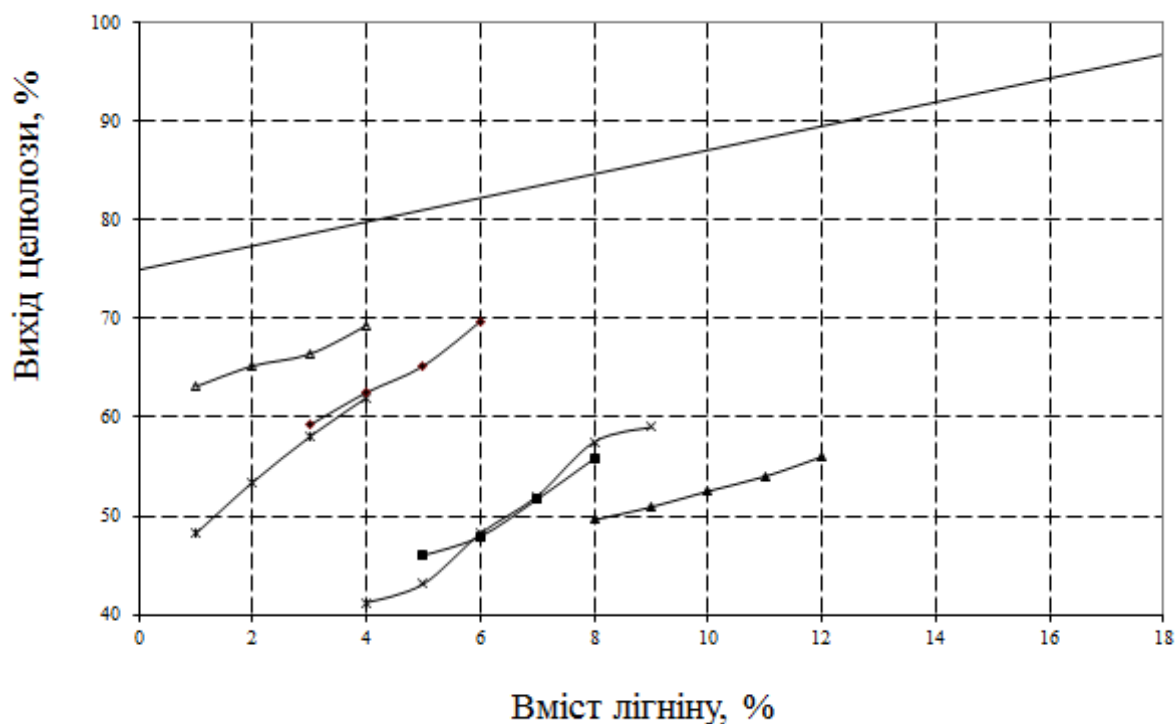


Рисунок 3.15 – Залежність виходу солом'яної целюлози, одержаної різними способами делігніфікації від вмісту залишкового лігніну: -▲- – Na; -■- – H-Cu; -×- – ПОК; -◆- – ОП; -* - – ПОМК; -Δ- – ОПС.

Із діаграми (рис. 3.15) можна зробити висновок про те, що за наближенням до лінії «ідеальної делігніфікації», тобто за збільшенням ефективності одержання із стебел пшеничної соломи целюлози різними способами делігніфікації, їх можна розташувати в наступний ряд: -▲- – Na; -■- – H-Cu; -×- – ПОК; -◆- – ОП; -* - – ПОМК; -Δ- – ОПС.

Тому розроблений спосіб варіння, делігніфікація пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт може бути рекомендований до промислового застосування. Спосіб є екологічно безпечним і потребує менший фінансових затрат, за рахунок зменшення витрат окисника та проведення його за низьких температур та за атмосферного тиску у порівнянні з варіннями рослинної сировини перексокислотами та традиційними способами варіння, відповідно.

Висновки до розділу 3

1. Вивчено вплив температури, тривалості варіння, співвідношення, витрати та концентрація делігніфікуючих реагентів та каталізаторів ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TiO_2) на показники якості одержаних окисно – органосольвентних солом'яних ВНФ.
2. Встановлено, що перексомурашиним варінням пшеничної соломи з додаванням TiO_2 у кількості 2 % отримано солом'яний ВНФ з виходом – 54 %, вмістом залишкового лігніну – 0,68 % від маси абс. сух. целюлози та фізико-механічними властивостями, які не поступаються сульфітній невибіленій листяній целюлозі марки Ж – 5.
3. Одержаний перексомурашиний солом'яний ВНФ може бути використана у виробництві картонно – паперової продукції. Розроблений режим варіння пшеничної соломи захищено патентом України.
4. Вперше встановлено, що за витрат перексиду водню – 50 % від маси абс. сух. сировини варінням пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню з додаванням 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ одержано солом'яний ВНФ з високими показниками якості: вихід – 54,9 %, вміст залишкового лігніну – 1,4 %, вмістом целюлози – 78,1 % від маси абс. сух. целюлози та фізико – механічними властивостями, які не поступаються сульфітній вибіленій листяній целюлозі марки ОБ – 0.
5. Експериментально встановлено, що двостадійним варінням пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» одержано солом'яний ВНФ з виходом – від 84,4 до 57,8 %, вмістом залишкового лігніну від 13,2 до 2,1 % целюлози. Вперше встановлено, що використання 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сприяє зростанню виходу на 3 %, зменшенню вмісту залишкового лігніну на 0,75 % і зростанню фізико-механічних показників на 20 %, у порівнянні з волокнистими напівфабрикатами, одержаними без використання каталізатора.

6. Розраховано рівняння регресії, які адекватно описують процес одержання солом'яних ВНФ дослідженими способами делігніфікації. Методом багатокритеріальної оптимізації умов окисно – органосольвентних варіантів визначено компромісні області проведення процесів делігніфікації пшеничної соломи.
7. Визначено показники вибіркості розчинення лігніну для досліджених окисно – органосольвентних способів делігніфікації. Встановлено, що найбільшою селективністю характеризуються процес делігніфікації пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт», який рекомендуються для промислового впровадження.
8. Наведено мікроскопічну будову зразків одержаних солом'яних ВНФ. Показано, що термо – хімічна обробка сприяє глибокій делігніфікації рослинної сировини.
9. Визначено, що за збільшенням ефективності видалення лігніну із пшеничної соломи досліджені способи розташовуються в наступний ряд із наближенням до лінії ідеальної делігніфікації: Na – H-Cu – ПОК – ОП – ПОМК – ОПС.

РОЗДІЛ 4

ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВАРИЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

Одним з найважливіших факторів впровадження нового способу виробництва целюлози є наявність раціональної схеми використання відпрацьованих варильних розчинів.

Використання окисно-органосольвентних варінь поряд з можливістю отримання целюлози з більш високим виходом, створює сприятливі умови для комплексної переробки відпрацьованих варильних розчинів, які містять більше редукуючих речовин, ніж при звичайному сульфатному варінні. Основною перевагою окисно-органосольвентних варінь у порівнянні з лужними способами делігніфікації є відсутність проблем при регенерації хімікатів, які пов'язані з високим вмістом кремнію в однорічних рослинах. Це обумовлено кислим середовищем варіння, за якого мінеральні компоненти залишаються в целюлозі, а не переходять до варильного розчину. Виробництво цінних побічних продуктів з відпрацьованих щолоків дозволяють підвищити екологічну та економічну ефективність органічних кислот [15].

4.1 Регенерація відпрацьованого варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи надкислотами

Після перексооцтового та пероксомурашиного способу делігніфікації відпрацьований варильний розчин відбирається і надходить на регенерацію. При цьому існує ряд недоліків, пов'язаних з регенерацією розчинника [40]:

- відносно висока (у порівнянні з нижчими спиртами) температура кипіння оцтової кислоти (118,1 °C) та мурашиної кислоти (100,7 °C);
- утворення азеотропа при ректифікації оцтової кислоти з недостатнім її вмістом для безпосереднього використання для варіння, який має ще більш високу, ніж сама кислота, температуру кипіння (124,1 °C);

- здатність мурашиної кислоти за температури 150 – 160 °С розкладатися на воду і оксид вуглецю, що призводить до додаткових втрат кислоти при сушінні випареного відпрацьованого варильного розчину.

Більшість з перерахованих вище проблем не тільки ускладнює регенерацію розчинника, а й призводять до його втрат. Дослідниками було відзначено, що перевага оцтової кислоти, незважаючи на зазначені вище її недоліки, полягає в тому, що втрати цього розчинника можуть бути істотно знижені за рахунок її кількості, яка утворюється при варінні внаслідок відщеплення ацетильних груп геміцелюлоз [40]. Щодо пероксиду водню, то одна його частина витрачається на утворення надкислот з подальшим окисленням лігніну, інша частина втрачається при розкладанні з виділенням молекулярного кисню і не підлягає регенерації [136]. Основним способом регенерації концентрованих водних розчинів карбонових кислот є ректифікація [137].

4.2 Напрямки використання відпрацьованого варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт»

Зазвичай найбільшу частку як варильного, так і відпрацьованого розчину для окисно – органосольвентних методів делігніфікації становить розчинник [138]. У випадку досліджуваного способу делігніфікації в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» розчинником є етанол, який може бути виділений із відпрацьованого розчину шляхом простої перегонки.

Так як процес делігніфікації рослинної сировини запропонованим способом включає в себе дві стадії варіння, то було досліджено можливості використання відпрацьованих варильних розчинів після кожної з них.

Проаналізувавши відпрацьований розчин, одержаний після першої стадії процесу, було встановлено, що концентрація пероцтової кислоти у розчині зменшується від 4,6 до 3,7 %, а концентрація пероксиду водню,

відповідно, від 6,4 до 5,6 % в залежності від температури та тривалості обробки рослинної сировини. З літературних джерел відомо [139], що під час гарячого приготування пероксооцтової кислоти максимальна її концентрація знаходиться на рівні 5,8 – 6,4 %. Так як основний делігніфікуючий реагент використано лише у кількості 28 – 42 %, тому є доцільним повторне використання відпрацьованого варильного розчину для процесу варіння пшеничної соломи на першій стадії делігніфікації.

З метою дослідження впливу використання відпрацьованого варильного розчину в складі свіжого варильного розчину в ході роботи було проведено першу стадію варіння пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». Процес здійснювали за температури 60 °С, тривалістю 120 хв з вмістом відпрацьованого варильного розчину в композиції зі свіжим варильним розчином від 5 до 30 %. Другу стадію делігніфікації рослинної сировини проводили за температури 100 °С, тривалістю 90 хв. При витраті $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 % від маси абс. сух. сировини. Результати досліджень наведено в табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Показники якості солом'яного ВНФ від вмісту відпрацьованого варильного розчину у складі варильного розчину (перша стадія варіння)

Показники якості	Частка відпрацьованого варильного розчину, %						
	0	5	10	15	20	25	30
Вихід, %	59,8	61,0	62,3	63,9	64,9	65,2	66,9
Вміст залишкового лігніну, %	1,35	1,6	1,7	1,8	2,8	3,2	4,3

З даних, наведених в табл. 4.1, видно, що збільшення кількості відпрацьованого варильного розчину у свіжому варильному розчині

призводить до незначного збільшення виходу і вмісту залишкового лігніну. Слід зауважити, що така тенденція зміни показників якості спостерігається до вмісту відпрацьованих варильних розчинів на рівні 15 %. Подальше збільшення вмісту відпрацьованого розчину призводить до збільшення кількості вмісту залишкового лігніну в одержаному солом'яному ВНФ на 2,95 %. Це є свідченням погіршення процесу делігніфікації. Незважаючи на те, що відпрацьований варильний розчин містить достатньо кількість делігніфікуючого реагенту, для проведення повторного варіння його слід використовувати лише в малих кількостях – 10 – 15 %. Вплив витрат відпрацьованого розчину на фізико-механічні характеристики наведено в табл. 4.2

Таблиця 4.2 – Показники міцності солом'яних волокнистих напівфабрикатів одержаних з використанням відпрацьованих варильних розчинів на першій стадії варіння

Кількість відпрацьованого варильного розчину, %	Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН	Опір продавлюванню, кПа
0	7700	540	440
5	7300	520	420
10	7100	510	410
15	6700	460	370

Отримані результати (табл. 4.2) свідчать про те, що зі збільшенням вмісту відпрацьованого розчину у свіжому варильному розчині, фізико-механічні показники ВНФ зменшуються, у порівнянні з показниками отриманими в процесі варіння пшеничної соломи без додавання відпрацьованих варильних розчинів.

Слід зазначити, що проаналізувавши вище зазначення дані, можна зробити висновок що додавання відпрацьованого розчину у кількості до 10 %, не суттєво погіршує якість целюлози, але сприяє зменшенню її собівартості.

Також було проведено аналіз відпрацьованого варильного розчину після другої стадії делігніфікації і експериментально встановлено, що концентрація пероцтової кислоти у варильному розчині зменшується від 1,57 до 0,97 %. Таким чином практичні витрати пероцтової кислоти на варіння становили 70,5 – 79 %. Такі витрати делігніфікуючого реагенту дають змогу стверджувати про подальшу недоцільність його повторного використання для варіння рослинної сировини.

В процесі делігніфікації відбувається ряд хімічних реакцій між компонентами варильного розчину та рослинної сировини, в результаті яких утворюється різноманітні органічні речовини, зокрема, органічні кислоти, спирти, тощо.

З метою визначення хімічного складу відпрацьованого розчину після варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода (друга стадія варіння) було проведено фракційну перегонку, схему якої наведено на рис. 4.1 [137].

Відпрацьований варильний розчин після варіння і фільтрації поступає у куб – випаровувач 1, потім на ректифікаційну колонку 2 для розділення на фракції. Ефірно – спиртова фракція направляється в бак 3, спиртова фракція поступає в бак 4, а кисла вода (суміш оцтової кислоти і води) в бак 5. Спиртова фракція направляється в ректифікаційну колону 2, із верхньої частини якої відбираються пари спирту і води, а з нижньої – воднева суспензія, яка містить низькомолекулярний лігнін і воду. Пара від ректифікаційної колони конденсуються і спирт знову направляється на варіння. Ступінь регенерації спирту становить 75 %. Суміш оцтової кислоти і води подається у куб-випаровувач 1, де її упарюють до концентрації оцтової кислоти 60 %. Після чого оцтова кислота може бути направлена для

подальшого використання для приготування варильного розчину.

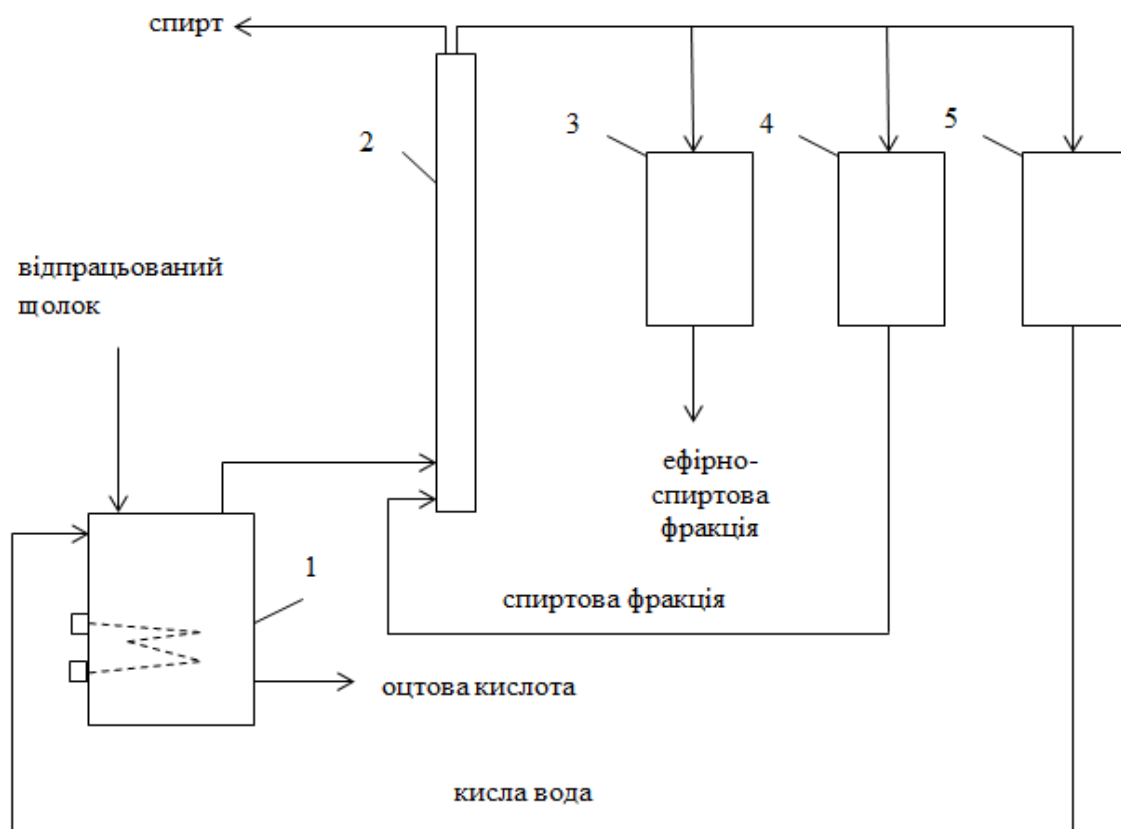


Рисунок 4.1 – Схема регенерації відпрацьованого варильного розчину: 1 – куб-випаровувач; 2 – ректифікаційна колона; 3 – збірник ефірно – спиртової фракції; 4 – збірник спиртової фракції; 5 – збірник кислої води (оцтова кислота і вода).

Об'єм початкового варильного розчину становив 200 мл, в якому містилося 40 %, тобто 80 мл етилового спирту. Відпрацьований варильний розчин заливався в колбу до якої приєднувалась реакційно – ректифікаційна колонка. Колба поміщалась на водяну баню для нагрівання. Фіксувалась температура початку утворення парів під час нагрівання вмісту колби. Проводили відбір дистиляту за фракціями.

В результаті проведення перегонки було отримано три рідкі фракції. Висновки щодо складу виділених фракцій здійснювали за показниками температури кипіння, густини одержаної рідини та рН розчину. Отримані

результати наведено в табл. 4.3

Таблиця 4.3 – Фракційний склад відпрацьованого варильного розчину після варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода (друга стадія варіння)

Речовина	Температура кипіння, °C	Густина відібраної фракції, г/см ³	pH	Об'єм, мл
Проба відпрацьованого варильного розчину	-	1,022	2,0	200
Ефірно – спиртова фракція	77	0,902	6,65	40
Спиртова фракція	78	0,790	7,0	60
«Кисла вода» (оцтова кислота, вода)	101,5	1,069	5,0	100

Початок кипіння відпрацьованого щолоку спостерігався за температури 77 °C. Було відібрано фракцію об'ємом 40 мл з густиною 0,902 г/см³, pH фракції – нейтральний. Таким чином можна зробити висновок, що у відпрацьованому розчині міститься ефірно - спиртова фракція. За температури кипіння 78 °C було відібрано фракцію об'ємом 60 мл з густиною 0,790 г/см³, pH 7 – спиртова фракція, яку можна регенерувати у кількості 75 % від початкового його вмісту у варильному розчині [140]. Третя фракція складалася з суміші оцтової кислоти та води, об'ємом 100 мл з густиною 1,069 г/см³, pH = 5,0. Концентрація оцтової кислоти 60 %. Після відділення рідких фракцій утворився сухий залишок, що являє собою суміш органічних та мінеральних речовин. В процесі делігніфікації варильний розчин діє на весь комплекс рослинної сировини. При цьому до варильного розчину переходить основна маса продуктів деструкції лігніну, частка геміцелюлоз,

екстрактивних речовин, частково піддається деструкції і целюлоза. В результаті цих реакцій в щолоці накопичується складний комплекс речовин, які дуже важко виділити та ідентифікувати [141-143].

Основною складовою органічної частини сухого залишку відпрацьованого варильного розчину є продукти руйнування лігніну. За даними дослідників вміст сполук лігніну у складі органічної частини сухого залишку становить 20 – 50 % [143].

Для визначення вмісту лігніну в складі органічної частини сухого залишку використовується методика, що полягає у висадженні сполук лігніну сірчаною кислотою концентрацією 30 % до рН 1 – 2. Так як рН відпрацьованого щолоку становив 2, то обробку твердого залишку кислотою не проводили. Утворений в процесі відстоювання осад лігніну, відфільтровували через скляний фільтр. Вміст лігніну визначали гравіметричним методом. Було встановлено, що сполуки лігніну у відпрацьованому щолоці утвореному в результаті варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – пероксид водню – етиловий спирт – вода становить 48,2 %, який в подальшому досліджували на сорбційну здатність.

4.3 Сорбційна здатність окисного лігніну

Сорбційні технології розглядаються як найефективніший процес для видалення йонів металів зі стічних промислових вод. Біосорбція – перспективний процес, що може застосовуватися для видалення забруднюючих речовин із водних розчинів з використанням недорогих сорбентів на основі рослинних відходів деревообробної, целюлозно – паперової промисловості та сільського господарства, про що свідчать дослідження В. М. Осокіна, В. А. Соміна [144], A. Bazargan, J. Tan та ін. [145].

Рослинні відходи – це лігноцелюлозний біополімерний комплекс, який складається переважно з полісахаридної (холоцелюлоза) та ароматичної (лігнін) складової, а також мінеральних і екстрактивних речовин, вміст яких

визначає сорбційні властивості природних матеріалів. Перспективним є використання як сорбентів твердих рослинних відходів харчової промисловості, які утворюються в значних обсягах і не знаходять широкого практичного використання.

Рослинні матеріали в необробленому вигляді здатні зв'язувати органічні та неорганічні речовини за рахунок поверхневої адсорбції, а також хімічної взаємодії з функціональними групами лігніну, целюлози, геміцелюлоз. Для підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів можна використовувати механічний спосіб активування (подрібнення), що уможливорює збільшити питому поверхню та кількість доступних функціональних груп.

Висаджений лігнін з відпрацьованого розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі «перцтова кислота – етиловий спирт – вода». Далі готували розчини барвника різної концентрації на дистильованій воді. Наважка рослинних матеріалів становила 0,2 г, об'єм розчину барвника – 50 мл, концентрація барвника – 100 мг/л. Початкові та рівноважні концентрації визначалися спектрофотометричним методом за довжини хвилі 664 нм.

При дослідженні кінетики сорбції використовували модельний розчин метиленового синього з природнім рН. Наважка сорбенту, об'єм розчину та його концентрація становили 0,2 г, 50 мл та 100 мг/л, відповідно. Для встановлення впливу тривалості сорбції на її ефективність через регулярні проміжки часу відбирали 5 мл розчину барвника для визначення концентрації, після чого його знову повертали на сорбцію. Кінетику досліджували протягом 8 годин.

Ефективність сорбції метиленового синього в значній мірі залежить від рН його водного розчину, що пов'язано з властивістю поверхні рослинних матеріалів набувати у водних розчинах позитивного заряду при низьких рН та негативного при більш високому [146]. Результати дослідження впливу рН

водного розчину метиленового синього на сорбційну ємність органосольвентного лігніну наведено на рис. 4.2.

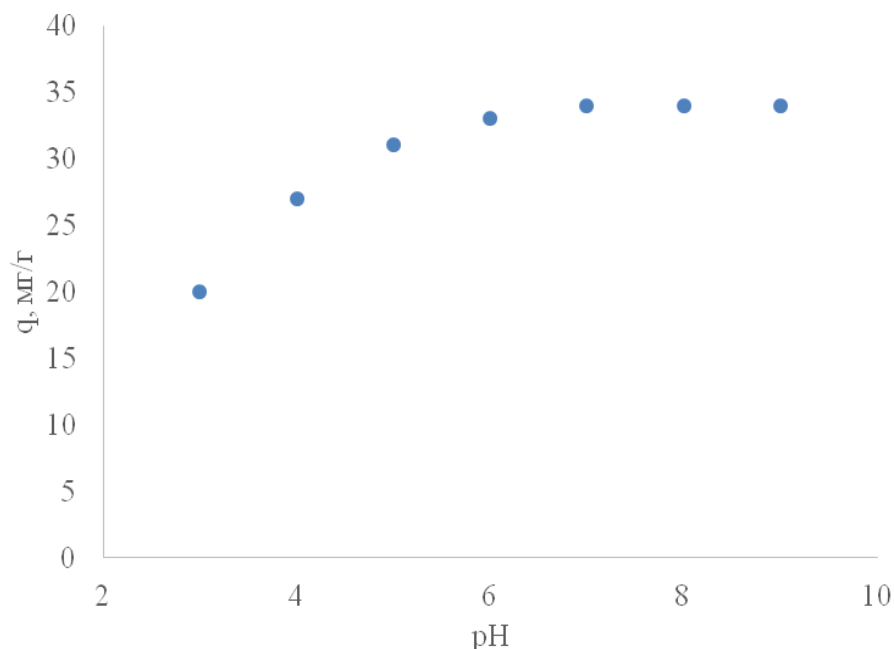


Рисунок 4.2 – Вплив рН на ефективність вилучення метиленового синього органосольвентним лігніном

Як видно з рис.4.2 сорбція катіонного барвника дуже залежить від рН. Сорбційна ємність різко зростає з 20,2 мг/г до 31,5 мг/г зі збільшенням значення рН від 3,0 до 5,0. Подальший приріст є дещо меншим – максимальна сорбційна ємність 34,0 мг/г досягається при рН 6 і залишається сталою при наступному підвищенні рН. Як відомо, лігнін містить фенольні та аліфатичні гідроксили, що здатні легко протонізуватися та депротонізуватися при різних значеннях рН. Саме з цим фактом висока сорбційна ємність дослідженого матеріалу при більш високих значеннях рН, оскільки поверхня лігніну набуває негативного заряду. Ймовірно, взаємодія між позитивно зарядженими катіонами барвника та негативно зарядженою поверхнею лігніну є електростатичною.

Залежність сорбції метиленового синього органосольвентним лігніном від тривалості процесу наведено на рис. 4.3. Потягом перших 60 хв контакту

відбувається максимальне поглинання катіонного барвника, повна сорбційна рівновага настає протягом 120 хв від початку досліду.

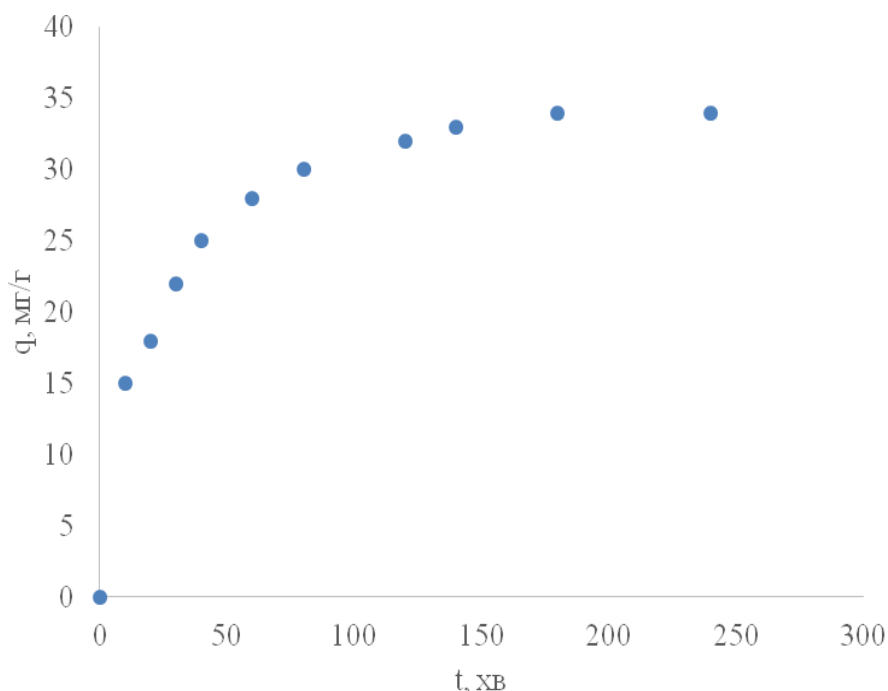


Рисунок 4.3 – Залежність сорбційної ємності органосольвентного лігніну щодо метиленового синього від тривалості сорбції

Дослідження кінетики адсорбції має важливе значення, оскільки дозволяє отримати інформацію про механізм процесу поглинання забруднюючих речовин. Кінетичні моделі сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні наведено на рис. 4.4, а значення розрахованих коефіцієнтів відповідних кінетичних моделей зведено в табл. 4.4.

Коефіцієнт кореляції (R^2) кінетичної моделі псевдо-першого порядку, яка описує процес фізичної адсорбції, становить 0,98, а обчислена рівноважна сорбційна ємність 25,7 мг/г, в той час як експериментальне значення цього показника складає 34,0 мг/г. Аналізуючи отримані результати, можна стверджувати, що модель псевдо-другого порядку, яка відповідає процесу хемосорбції, з більшим значенням коефіцієнту кореляції ($R^2 = 0,99$), найбільш точно описує кінетику сорбції метиленового синього на

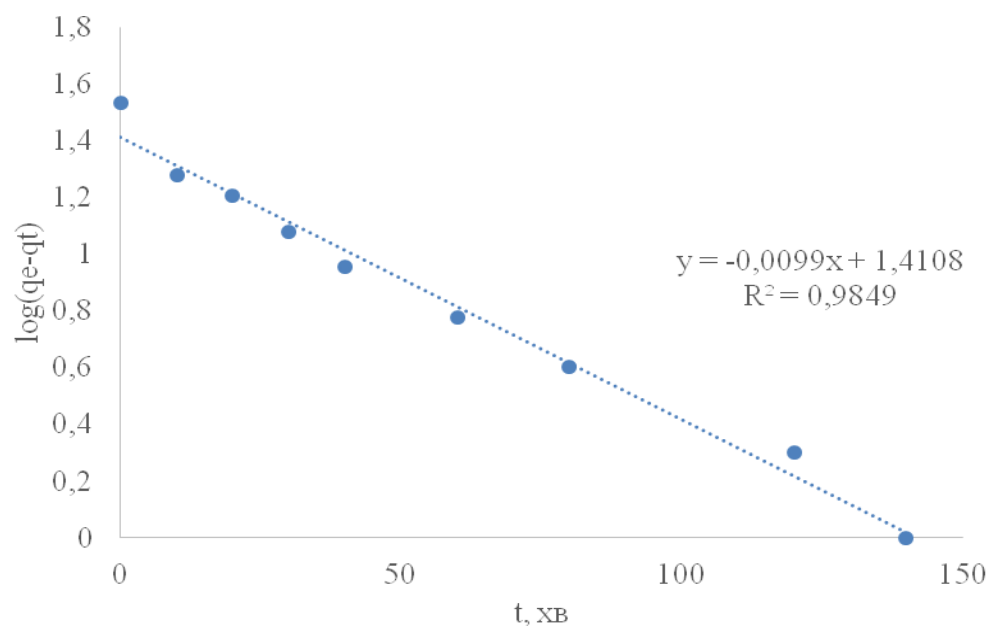
органосольвентному лігніні. Крім того, розрахована рівноважна сорбція q_e складає 37,0 мг/г, що дуже близько до експериментального значення.

Коефіцієнт кореляції моделі внутрішньомолекулярної дифузії є найменшим і складає 0,85, що свідчить про недоцільність її використання в даному випадку для опису кінетики. Низьке значення R^2 вказує на те, що на поглинання метиленового синього на дослідженому матеріалі є багатостадійним процесом, що включає сорбцію барвника на поверхні та його дифузію в середину матеріалу.

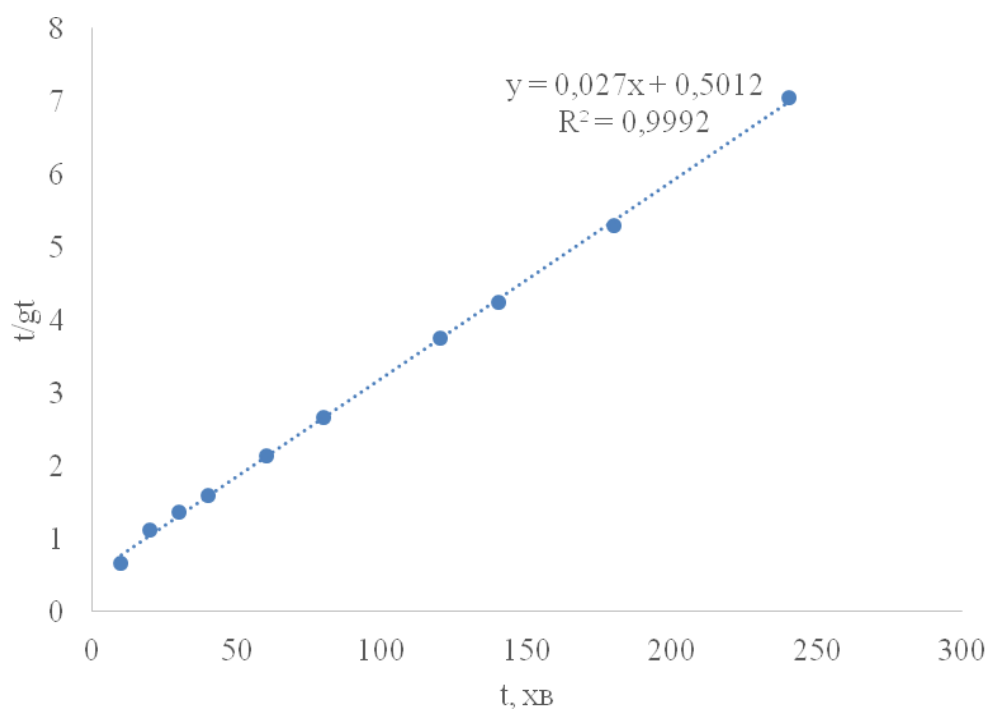
Ізотерма адсорбції відіграє важливу роль в описі того, як адсорбат взаємодіє з адсорбентом і дає уявлення про адсорбційну здатність сорбенту. Дослідження адсорбційної рівноваги проводилися з початковими концентраціями барвника від 30 до 500 мг/л.

Таблиця 4.4 – Параметри кінетичних моделей процесу сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні

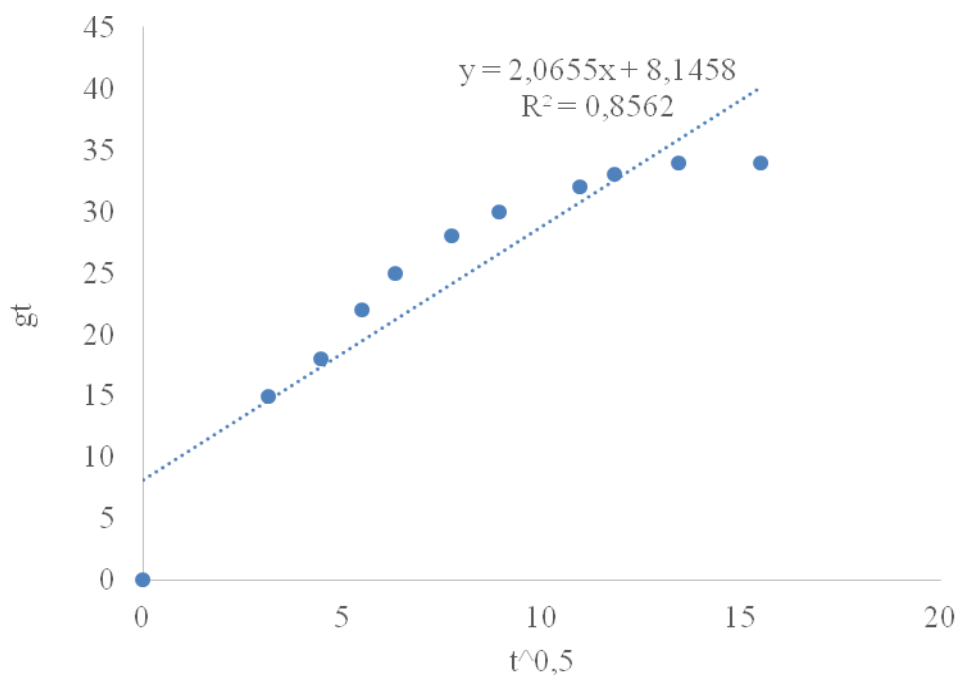
Модель	Параметри	Значення
Псевдо – першого порядку	$k_1, \text{хв}^{-1}$	0,02
	$q_e, \text{мг/г}$	25,7
	R^2	0,9849
Псевдо – другого порядку	$k_2, \text{мг/г} \cdot \text{хв}$	0,001
	$q_e, \text{мг/г}$	37,0
	R^2	0,9992
Внутрішньомолекулярної дифузії	$k_3, \text{мг/г} \cdot \text{хв}^{1/2}$	2,07
	C	8,15
	R^2	0,8562



a



b



б

Рисунок 4.4 – Моделі псевдо – першого (а) та псевдо – другого порядків (б), а також внутрішньомолекулярної дифузії (в) сорбції метиленового синього органосольвентним лігніном

За початкової концентрації метиленового синього у розчині нижче 100 мг/л сорбційна ємність зростає лінійно зі збільшенням початкової концентрацій (рис. 4.5). Потім збільшення сорбційної ємності відбувається більш повільно до максимуму 44,7 мг/л. Для встановлення механізму взаємодії адсорбату з сорбентом були застосовані ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха. Ізотерма Ленгмюра описує моноадсорбцію на однорідній поверхні в той час, як ізотерма Фрейндліха – неідеальну багат шарову адсорбцію на неоднорідних поверхнях. Лінійні форми обох ізотерми адсорбції барвника на лігніні наведено на рис. 4.6, а їх та значення коефіцієнтів R^2 наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Параметри кінетичних моделей сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні

Ізотерми сорбції	Параметри	Значення
Ленгмюра	K_L , мг/л	0,015
	Q_m , мг/г	58,1
	R^2	0.9962
Фрейндліха	K_F , л/г	2,71
	n	1,86
	R^2	0,955

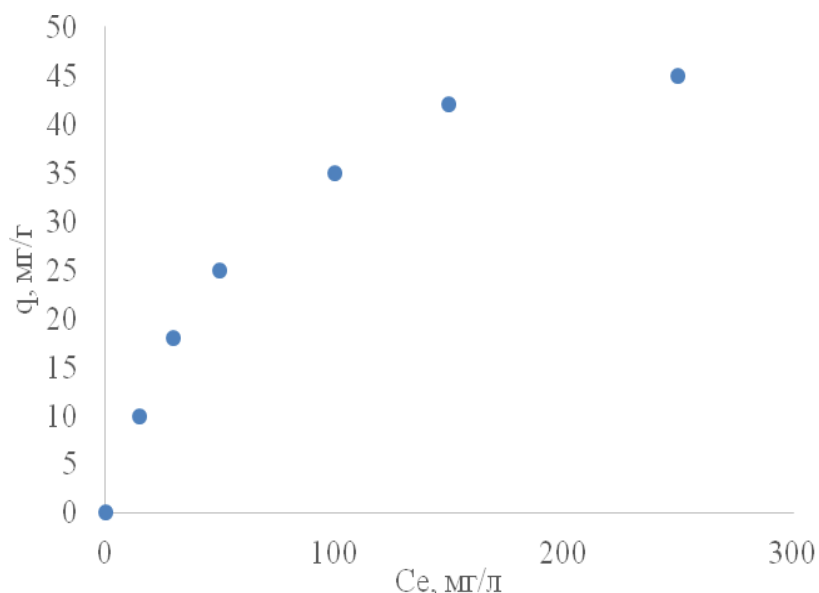
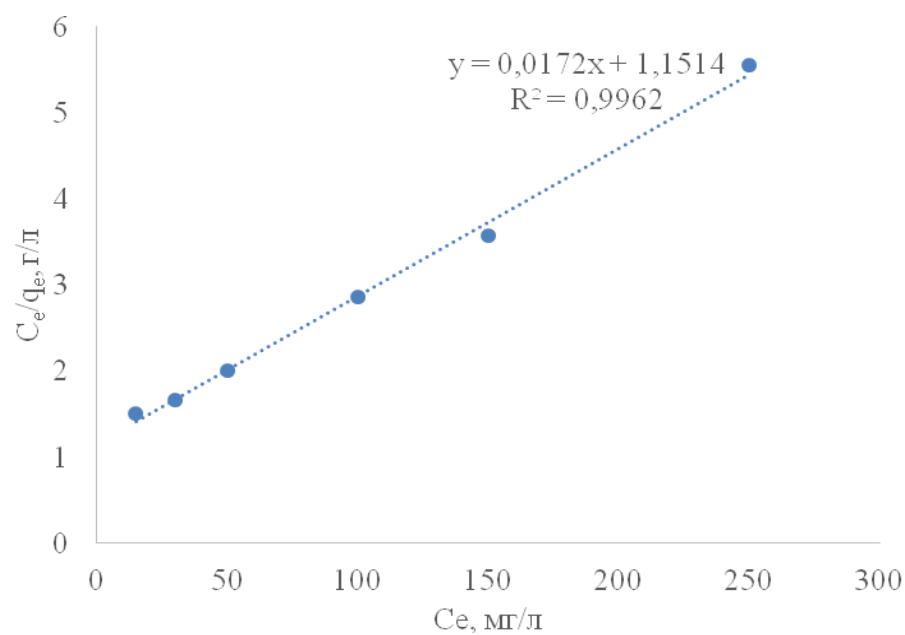
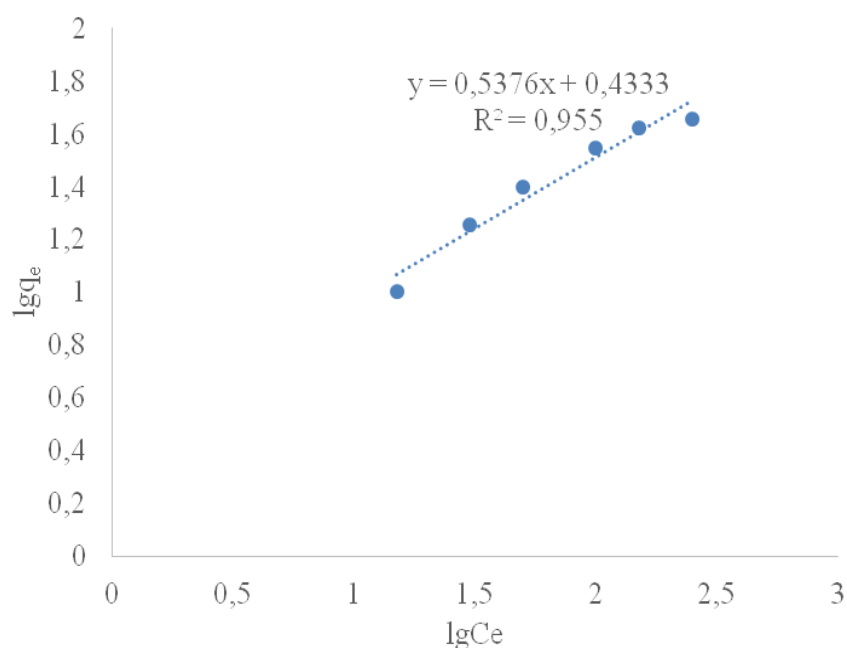


Рисунок 4.5 – Залежність сорбційної ємності лігніну щодо метиленового синього від рівноважної концентрації барвника

Модель рівноваги, що найкраще описує процес сорбції, встановлюється за значенням коефіцієнтів кореляції лінійної регресії (R^2). Порівняно з рівнянням Фрейндліха ($R^2 = 0,955$), рівняння Ленгмюра ($R^2 = 0,9962$) найбільше підходить для опису сорбції і свідчить про те, що міця адсорбції на поверхні лігніну є однорідними, а адсорбція катіонного барвника є моношаровою.



a



б

Рисунок 4.6 – Ізотерми Ленгмюра (*a*) та Фрейндліха (*б*) сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні

Загалом, наведені результати корелюються з літературними даними. Крім того, встановлено, що органосольветний лігнін соломи пшениці за сорбційною ємністю дещо перевищує органосольвентний лігнін рисової соломи [147]. Також окисний лігнін можна застосовувати в якості

наповнювача в клей для взуття з метою його економії, підвищення міцності і технологічних характеристик [95].

Оцтово – кислий лігнін може служити в якості сполучного компонента для виробництва деревних пресованих матеріалів [96, 97].

Організовано випуск медичного препарату поліфепану на основі лігніну, що володіє високими сорбційними властивостями. Медичний лігнін має високу адсорбційну здатність по відношенню до різних мікроорганізмів – носіїв інфекційних захворювань [98].

Лігнін може бути використаний при отриманні антикорозійних матеріалів для захисту металевих поверхонь від корозії без попередньої підготовки [99].

4.4 Інфрачервона спектроскопія окисного лігніну

ІЧ-спектр органосольвентного лігніну реєстрували на спектрофотометрі “Specord M80” (“Carl Zeiss”, Німеччина) в діапазоні $300 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Підготовка зразку для досліджень полягала у розтиранні матеріалу з KBr у співвідношення 1 : 9 з подальшим пресуванням у таблетки. ІЧ – спектр органосольвентного лігніну наведено на рис. 4.7.

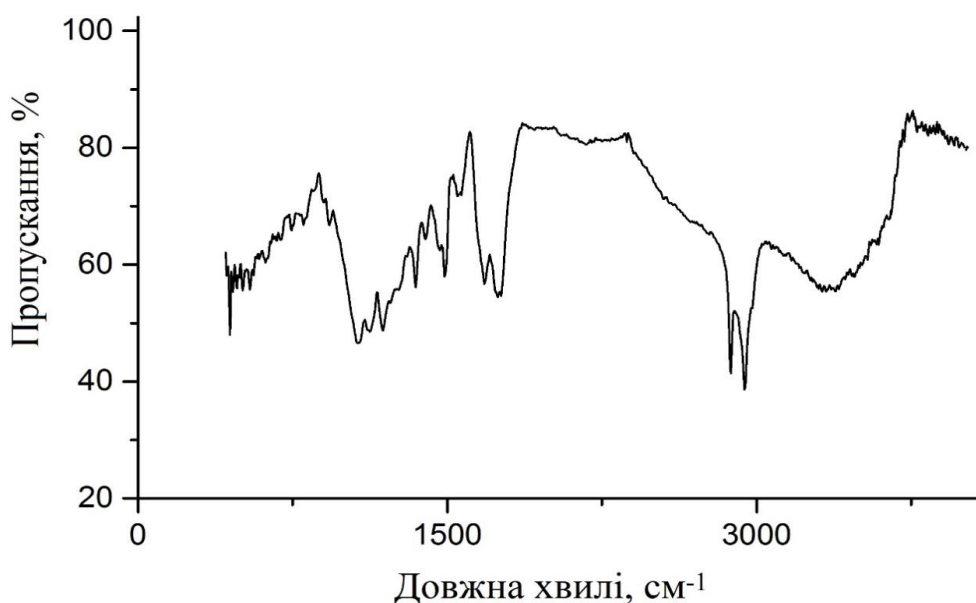


Рисунок 4.7 – ІЧ – спектр органосольвентного лігніну

ІЧ – спектр відображає хімічну структуру та чистоту лігніну. Широка смуга в діапазоні $3410 - 3460\text{ см}^{-1}$ відносяться до гідроксильних груп у фенольних і аліфатичних структурах. Смуги поглинання при 2910 та 2853 см^{-1} виникають переважно від вібраційних коливань метоксильних груп ароматичного кільця та метильних та метиленових груп бічних ланцюгів. Присутність смуги при 1722 см^{-1} свідчить про наявність карбонільних або карбоксильних груп. Інтенсивні смуги поглинання при $1648, 1532, 1463\text{ см}^{-1}$ відносяться до ароматичної частини лігніну. Піки при $1324\text{ см}^{-1}, 1211\text{ см}^{-1}$ та 1117 см^{-1} характерні для коливань сиригільних та гваяцильних кілець. Пік при 1037 см^{-1} є характерним для коливань зв'язків $\text{C} - \text{H}$, а смуги при 1099 см^{-1} і 1022 см^{-1} відповідають зв'язку $\text{C} - \text{O}$ полісахаридів. Смуга на 835 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням $\text{C} - \text{H}$ зв'язків в ароматичних кільцях.

Наведений ІЧ спектр свідчить про те, що досліджений зразок містить у своєму складі незначну кількість компонентів полісахаридної структури і представляє собою сполуку ароматичного характеру.

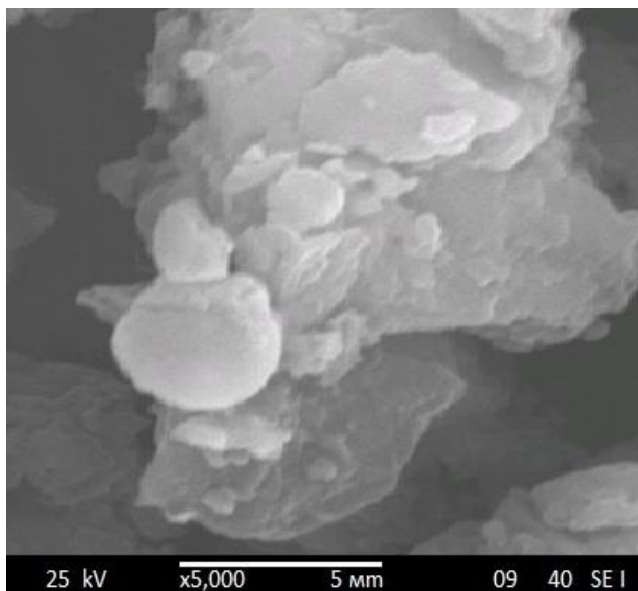


Рисунок 4.8 – СЕМ знімок органосольвентного лігніну з пшеничної соломи

Поверхня органосольвентного лігніну, знімок якої наведено на рис. 2, представлена частинками різної форми з широким діапазоном розмірів, що є характерним для осаджених лігнінів [21]. Більшість частинок мають гладку поверхню, що свідчить про невисоку пористість дослідженого матеріалу. Результати сорбції парів бензену в ексикаторі показали, що об'єм адсорбційних пор для даного зразка складає $0,431 \text{ см}^3/\text{г}$.

Висновки до розділу 4

1. Проаналізовано способи регенерації відпрацьованих варильних розчинів після делігніфікації пшеничної соломи надкислотами.

2. Визначено хімічний склад відпрацьованого варильного розчину після першої і другої стадії варіння пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. Встановлено, що в органічній частці відпрацьованого варильного розчину основною складовою є продукти деструкції лігніну, які становлять 48,2 %,.

3. Досліджено вплив використання відпрацьованих розчинів на першій стадії варіння в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт у складі свіжого варильного розчину на показники якості солом'яного ВНФ. Встановлено, що доцільно використовувати відпрацьований варильний розчин у кількості до 10 % від загальної кількості варильного розчину.

4. Експериментально встановлено можливість регенерації етилового спирту у кількості 75 % від початкового його вмісту у варильному розчині та оцтову кислоту концентрацією 60 %.

5. Показано, що досліджений зразок лігніну характеризується сильною агломерацією, в результаті чого до його складу входять частинки різного розміру та форми, а загальний об'єм пор складає 0,431 см³/г. Результати показують, що органосольвентний лігнін може бути потенційним біосорбентом катіонних барвників за рН 6. Модель Ленгмюра найкраще описує процес біосорбції, а це свідчить про моношарову адсорбцію.

6. ІЧ спектроскопія була використана для дослідження структури окисного лігніну. Встановлено, що висаджений лігнін містить у своєму складі незначну кількість полісахаридної складової.

РОЗДІЛ 5

ВИЗНАЧЕННЯ ПАПЕРОТВОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКИСНО – ОРГАНΟΣΟΛΒΕΝТНОЇ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

Створення конкурентоспроможних видів матеріалів для виготовлення сучасного пакування, які відповідають жорстким вимогам пакування харчових продуктів, вимагає вирішення ряду завдань, а саме: розроблення і впровадження екологічно безпечних видів волокнистих напівфабрикатів у композиції паперу, що надають їм бар'єрні і захисні властивості; ресурсоощадних технологій і процесів виробництва, які забезпечують створення якісного продукту за відносно невисокої його вартості.

Питаннями оптимізації властивостей паперу в Україні займаються такі вчені, як Барбаш В. А. [148] і Мороз В. Н. [149]. Їх дослідження спрямовані на підвищення якості паперу за рахунок використання целюлози з недеревної рослинної сировини [148] і моделювання структури волокнистого напівфабрикату [149].

Характеристика екологічної чистоти пакувальних матеріалів і пакувань стала найважливішим критерієм визначення його застосування для фасування і зберігання харчових продуктів згідно визначених стандартами умов і термінів. Тому є доцільним використання у композиції пакувальних видів паперу солом'яних волокнистих напівфабрикатів, одержаних екологічно безпечними способами делігніфікації. Крім того слід зауважити, що у більшості таких видів паперу нормується такий показник, як білість, тому целюлоза має містити мінімальну кількість залишкового лігніну.

Тому в роботі проведено дослідження використання окисно – органосольвентної солом'яної целюлози в композиції пакувальних видів паперової продукції [150].

Для їх одержання використовували целюлозу, одержану дослідженими способами делігніфікації за встановлених оптимальних технологічних параметрів з визначеними показниками якості (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Характеристика окисно – органосольвентних способів делігніфікації

Умови варіння/Показники якості целюлози	Спосіб делігніфікації		
	ПОМК	ОП	ОПС
Склад варильного розчину, % від м.а.с.с.	$\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{TiO}_2 (2)$	$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 (50) - \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1)$	I ст. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 (50) - \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1)$ II ст. до розчину I ст. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Співвідношення розчинник : вода, об'ємних %	50 : 50	75 : 25	I ст. 75 : 25 II ст. 60 : 40
Температура варіння, °C	90	90	I ст. 60 ; II ст. 100
Тривалість варіння, хв	120	180	I ст. 120 ; II ст. 90
Вихід, %	54,1	54,9	61,1
Вміст залишкового лігніну, %	0,65	1,4	1,35
Розривна довжина, м	6600	6800	7700
Опір роздиранню, мН	410	460	540
Опір продавлювання, кПа	260	280	440
Міцність на злам під час багаторазових перегенів, к.п.п	870	640	680

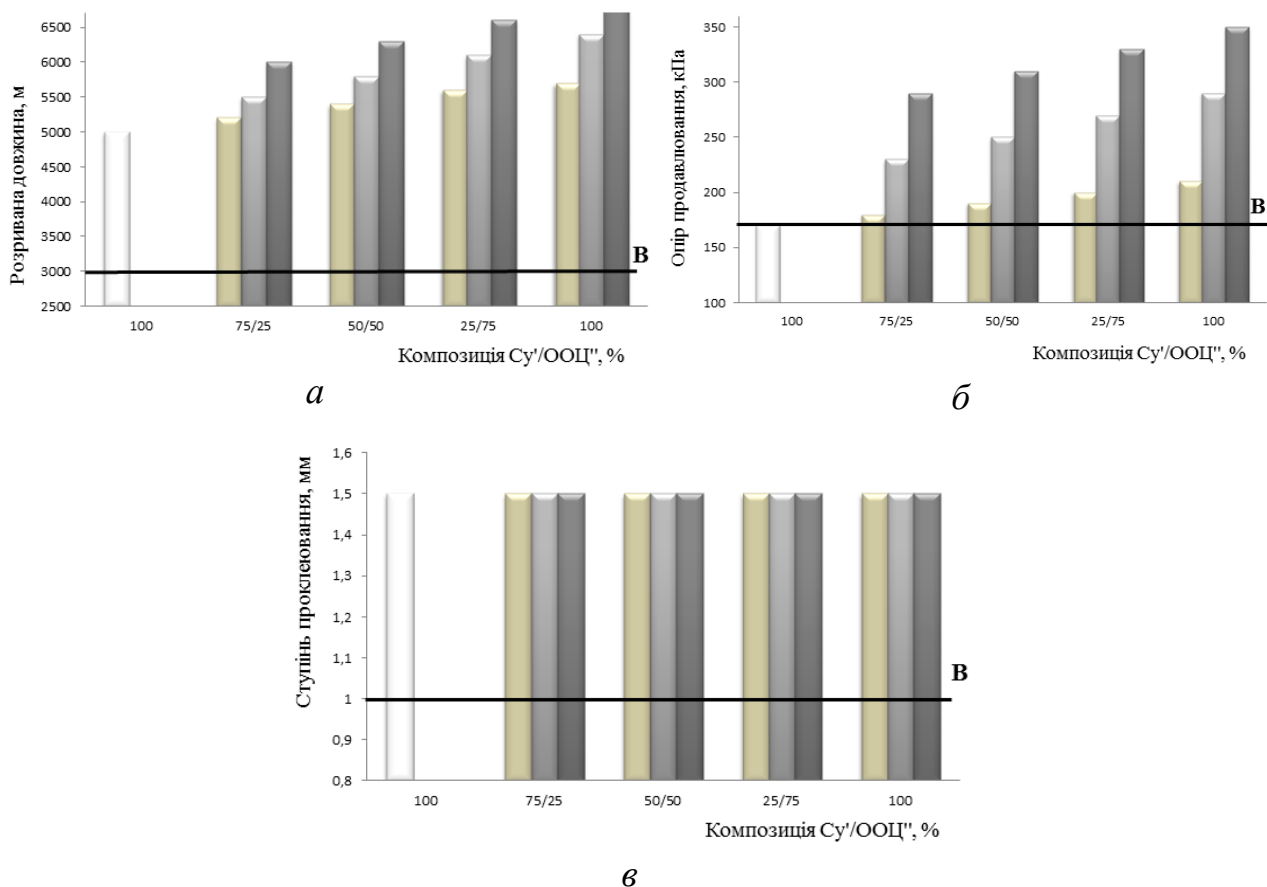
5.1 Одержання обгорткового паперу

Для вивчення впливу вмісту солом'яної целюлози на показники якості обгорткового паперу було виготовлено лабораторні зразки даного виду паперу масою 80 г/м^2 різного композиційного складу із солом'яної целюлози (ПОМК, ОП та ОПС) та невибіленої сульфітної листяної целюлози. Ступінь млива ВНФ становив 40 ± 5 °ШР. У волокнисту масу вводили 2,0 % каолінової суспензії, 2,5 % білого каніфольного клею та 4,5 % сірчанокислого глинозему від мас. абс. сух. волокна, так як для даного виду продукції гостується такий показник як ступінь проклеювання.

Фізико – механічні показники одержаних лабораторних зразків обгорткового паперу визначали у відповідності до прийнятих методик і порівнювали зі стандартами [105]. Результати досліджень наведено на рис 5.1.

Слід зауважити, що для пакувальних видів паперу послідовність додавання реагентів впливає на якість паперу, яку необхідно досягнути. Тому спочатку у волокнисту композицію дозують клей, потім каолін, а коли вводиться глинозем відбувається перезарядження часток та миттєве схоплення волокном каолінових та клейових часток, що є важливим для даного виду паперу.

Як видно з наведених на рис. 5.1 даних, обгортковий папір, отриманий із 100 %-вої солом'яної целюлози, одержаної дослідженими способами делігніфікації за своїми показниками якості відповідає вимогам ГОСТ 8273 – 75 марки [105] для обгорткового паперу марки В. При виготовленні даного виду паперу можна рекомендувати використовувати нижчі витрати каніфольного клею, так як ступінь проклеювання перевищує вимоги в 0,5 рази. Слід зазначити, що найкращі показники якості обгорткового паперу досягаються при використанні ОПС солом'яної целюлози. Заміна дорогої деревної целюлози і зменшення витрат хімікатів в значній мірі знизять собівартість готової продукції



Су' - невібілена сульфїтна листяна целюлоза; ООЦ'' - окисно – органосольвентна целюлоза.

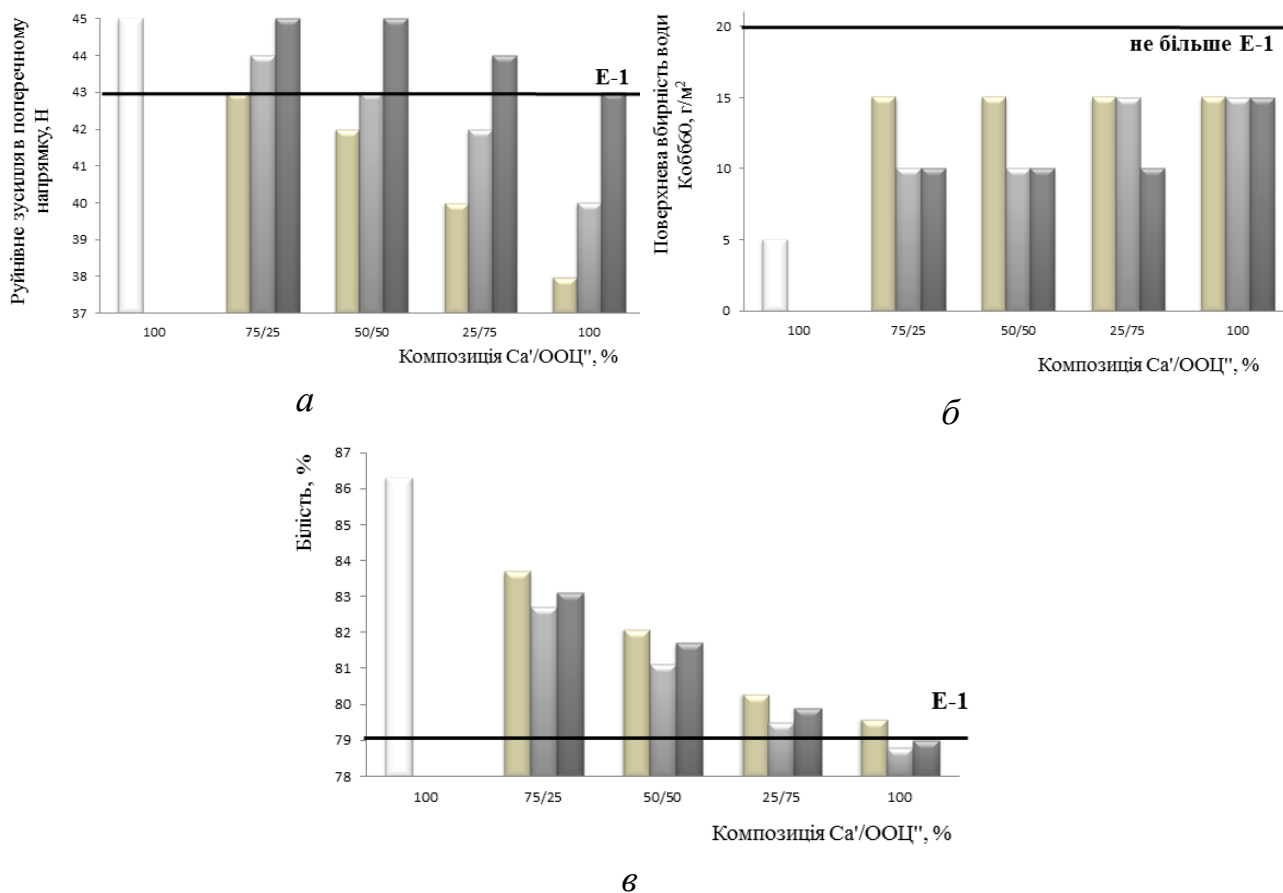
Рисунок 5.1 – Показники якості обгорткового паперу різного композиційного складу: *а* – розривна довжина; *б* – опір продавлюванню; *в* – ступінь проклеювання: ■ – невібілена сульфїтна листяна целюлоза; ■ – пероксомурашина целюлоза; ■ – оцтово – пероксидна целюлоза; ■ – оцтово – пероксидно – спиртова целюлоза

5.2 Одержання паперу для пакування харчових продуктів на автоматах

Для вивчення можливості використання окисно-органосольвентної солом'яної целюлози (табл. 5.1) в композиції паперу для пакування харчових продуктів на автоматах. Відповідно до методик підрозд. 2.2.1, було виготовлено лабораторні зразки пакувального паперу масою 64 ± 2 г/м² із МОК, ОП, ОПС солом'яної целюлози та вибіленої сульфатної хвойної целюлози ГОСТ 9571 – 89 [130] різного композиційного складу. Ступінь млива ВНФ

становив 40 ± 5 °ШР. В зв'язку з тим, що одержана солом'яна целюлоза має високий показник білості 80 %, це дає змогу використовувати її в композиції вибілених видів паперу без додаткового вибілювання, що знизить собівартість готової продукції. Даний вид паперу можна не проклеювати в масі, так як окисно – органосольвентна целюлоза має високий вміст мінеральних речовин до 3,8 %.

Фізико – механічні показники одержаних лабораторних зразків паперу для пакування харчових продуктів на автоматі наведено на рис. 5.2.



Са' - вибілена сульфатна хвойна целюлоза;

ООЦ'' - окисно - органосольвентна солом'яна целюлоза.

Рисунок 5.2 – Показники якості паперу для пакування харчових продуктів на автоматах різного композиційного складу: *а* – руйнівне зусилля в поперечному напрямку; *б* – поверхнева вбирність води за одностороннього змочування Коб₆₀; *в* – білість: ■ – сульфатна вибілена хвойна целюлоза; ■ – пероксомурашина целюлоза; ■ – оцтово – пероксидна целюлоза; ■ – оцтово – пероксидно – спиртова целюлоза

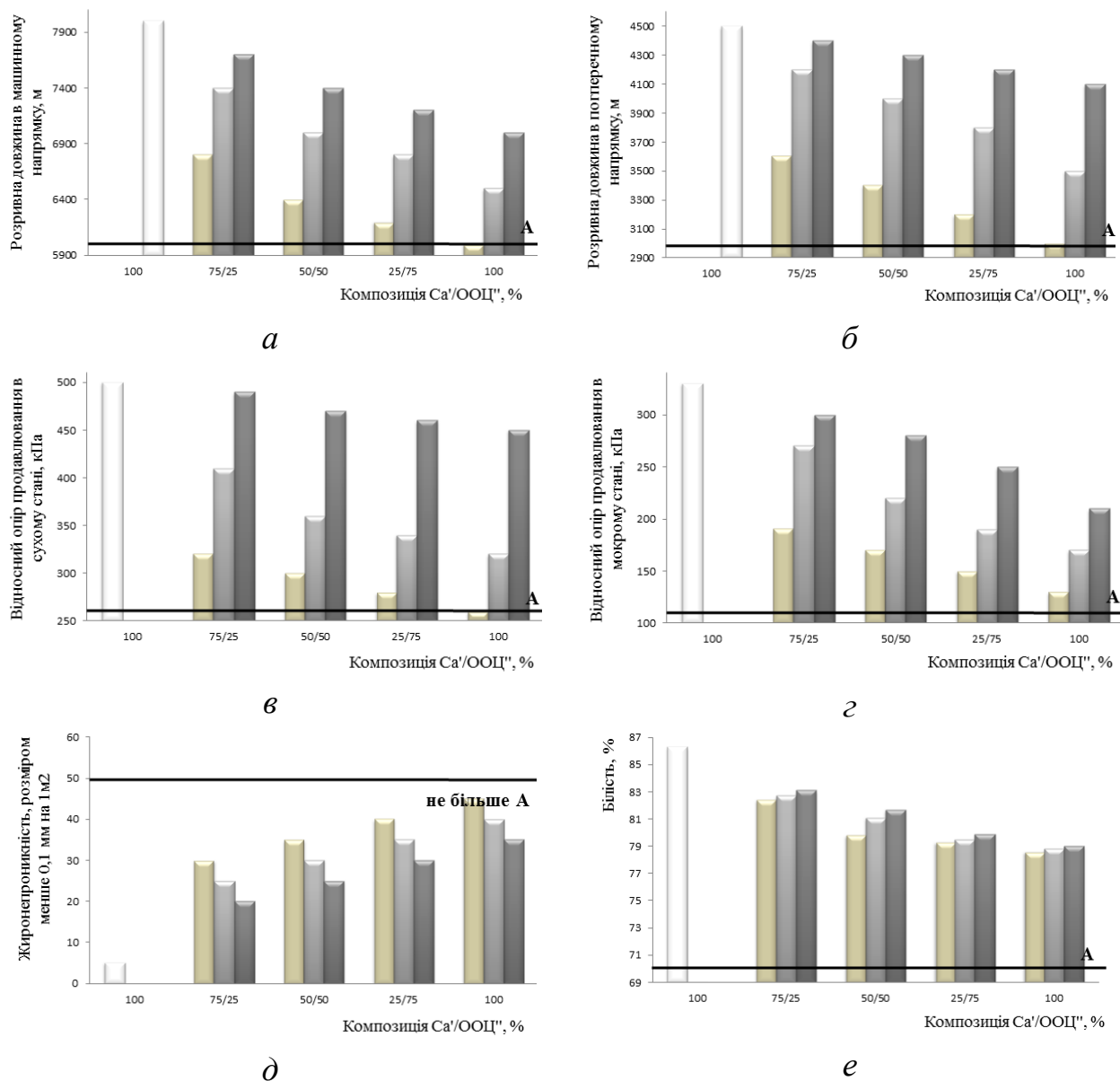
Як видно з даних наведених на рис. 5.2 даних, зі збільшенням в композиції паперу для пакування харчових продуктів на автоматах вмісту окисно-органосольвентної солом'яної целюлози показники якості отриманої продукції зменшуються. Насамперед це стосується показника білості і руйнівного зусилля в поперечному напрямку. Це пов'язано зі збільшенням частки коротковолокнистого волокна у композиції паперу, що і призводить до зменшення значень фізико-механічних показників. Використання 100 % оцтово – пероксидно – спиртової целюлози, 50 % оцтово – пероксидної целюлози і лише 25 % пероксомурашиної целюлози у композиції з сульфатною вибіленою хвойною целюлозою за своїми показниками якості відповідає вимогам ГОСТ 7247 – 90 [106] марки Е – 1. Застосування окисно – органосольвентної солом'яної целюлози при виготовленні паперу для пакування харчових продуктів на автоматах дозволяє в значній мірі здешевити кінцевий продукт у порівнянні з використанням в його композиції деревної целюлози.

5.3 Одержання паперу – основи для харчового пергаменту

Для вивчення впливу вмісту пероксомурашиної, оцтово – пероксидної та оцтово – пероксидно – спиртової солом'яної целюлози на фізико – механічні показники паперу-основи для харчового пергаменту було виготовлено лабораторні зразки паперу масою 64 ± 4 г/м² різного композиційного складу від 100 % вибіленої сульфатної хвойної целюлози ГОСТ 9571 – 89 [130] до 100 % окисно – органосольвентної солом'яної целюлози. Ступінь млива ВНФ становив 75 ± 5 °ШР. Показники якості одержаних лабораторних зразків паперу - основи для харчового пергаменту наведено на рис. 5.3.

Папір-основа для харчового пергаменту, отримана з 100 % окисно-органосольвентної солом'яної целюлози, одержаної всіма дослідженими способами делігніфікації, без використання хвойної целюлози, за своїми показниками якості відповідає вимогам ГОСТ 1341 – 2018 [107] марки А. Використання в композиції даного виду паперу окисно-органосольвентної

солом'яної целюлози суттєво збільшує його показники якості, зменшує собівартість та покращує екологічний стан довкілля.



Са' - вибілена сульфатна хвойна целюлоза;

ООЦ'' - окисно – органосольвентна целюлоза.

Рисунок 5.3 – Фізико – механічні показники паперу – основи для харчового пергаменту різного композиційного складу: *а* – розривна довжина в машинному напрямку; *б* – розривна довжина в поперечному напрямку; *в* – відносний опір продавлювання в сухому стані; *г* - відносний опір продавлювання в мокрому стані; *д* – жиронепроникність розміром менше 0,1 мм на 1 м²; *е* – білість: ■ – сульфатна вибілена хвойна целюлоза; ■ – оцтово – пероксидна целюлоза; ■ – оцтово – пероксидно – спиртова целюлоза

Целюлозна – паперова промисловість це галузь народного господарства, яка використовує значні об'єми води: на виробництво 1 т паперу витрачається 40 – 80 м³ води, що зумовлює утворення великих об'ємів стічних вод, в яких знаходяться різноманітні, часом дуже шкідливі домішки [1]. Об'єми стічних вод кожного потоку залежать від обсягів виробництва продукції, технології, режиму роботи, виду продукції, наявності цехового очищення, типу водокористування (пряме, замкнуте, обігове).

Стічні води від виробництва запропонованих видів продукції, за винятком обгорткового паперу, містять в своєму складі лише короткі волокна целюлози. Вміст волокна в стічних водах залежить від вимоїв на машині. Тому актуальним є питання раціонального використання підсіткових вод машини, що дозволяє знизити не тільки об'єми свіжої води, але і зменшити витрати целюлози та інших матеріалів у виробництві паперу, а також зменшити забруднення водою стічними водами.

У зв'язку з цим було проведено аналіз підсіткових вод. Встановлено, що вимої волокна становлять 0,46 %, тому підсіткові води можна повторно використовувати в технологічному процесі виготовлення паперу, а саме для приготування варильного розчину, промивання окисно – органосольвентної солом'яної целюлози, для виготовлення паперу.

5.4 Технологічна схема виробництва окисно - органосольвентної солом'яної целюлози

Основними виробничими стадіями процесу одержання окисно – органосольвентної солом'яної целюлози є: приготування січки соломи і варильного розчину, варіння, промивання, сортування і регенерація або утилізація хімікатів. Отримана окисно – органосольвентна солом'яна целюлоза може бути використана у виробництві пакувальних видів паперу. У випадку випуску окисно – органосольвентної солом'яної целюлози у товарному вигляді її направляють на стадію сушіння. Загальну принципову технологічну схему процесу одержання солом'яної целюлози в системі

«оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт», що включає усі вище перераховані стадії, наведено на рис. 5.4.

Технологічні операції на стадії приготування січки соломи починаються з транспортування пшеничної соломи з місця збереження до соломорубального відділення для приготування січки 1. На пластинчастому конвеєрі з тюків соломи знімається пакувальний дріт, солома розпушується шаром товщиною 120 – 150 мм і направляється в соломорізку під ножі, що ріжуть. В соломорізці солома подрібнюється на січку довжин 10 – 40 мм. Далі січка соломи за допомогою вентилятора подається у прийомний відпилювальний циклон, звідкіля подається в курну камеру. Пил з курної камери виводиться вентилятором, на вході якого в пилоповітряну суміш подається розпилена вода для покращення висадження пилу у циклоні, а січка соломи подається на соломотряску – віялку з перфорованими ситами з отворами овальної форми розміром 2 мм, витягнутими в напрямку руху січки (для очищення від зерна і колінець). Далі вентилятором січка соломи подається у вторинний циклон, а потім за допомогою гнучкого рукава завантажується у бункер січки 2. Просіяні на соломотрясі-віялці зерна і вузли збираються в збірнику і направляються у відходи.

Для першої стадії делігніфікації оцтова кислота з баку 3, пероксид водню з баку 4 та вода у відповідній кількості та за відповідної концентрації подаються в резервуар варильного розчину 6. Січка соломи з бункера 2 завантажується у варильний котел 7. Після закінчення першої стадії відбирається відпрацьований варильний розчин в кількості 40 % від загального обсягу варильного розчину. Відібраний відпрацьований розчин подається на повторне використання у бак 6.

Для другої стадії в варильний котел подають 40 % від загального обсягу варильного розчину етилового спирту з баку 5. У варильному котлі проходить основний процес, який полягає у набряканні, просочуванні сировини хімічними реагентами, переході у розчин деякої частини лігніну і вуглеводів.

Целюлозна маса з відпрацьованим варильним розчином після завершення варіння, із варильних труб за допомогою вивантажувача по видувному трубопроводу подається у видувний резервуар 8, звідки направляється у промивний відділ 10.

Стадія промивання солом'яних волокнистих напівфабрикатів відбувається аналогічно до промивання деревної целюлози, тобто за протиточною системою, без скидання стічних вод у каналізацію. Промивання целюлозної маси відбувається на дискових пресах. Концентрація маси, яка подається в дисковий прес повинна становити 10 – 12 %, після віджимання в пресі – 35 – 40 %. Ефективність промивання целюлози від щолоку становить 98 % [3].

Стадія сортування солом'яних волокнистих напівфабрикатів 11 проводиться за концентрації маси 2,5 – 3 %. Оскільки у солом'яній целюлозі містяться сторонні включення (непровар, вузли), то для одержання якісної целюлози встановлюють сортувалки для грубого і тонкого сортування.

Для грубого сортування рекомендується використовувати вібросортувалку, а для тонкого сортування – сортувалку напірну СНС [21].

Відсортована окисно - органосольвентна солом'яна целюлоза може бути направлена у відділ сушіння 12, після чого упаковується і транспортується на інші підприємства або на виробництво паперу 13.

Відпрацьований варильний розчин із баку-акумулятора 8 направляється на відновлення компонентів варильного розчину у відділ регенерації. Відпрацьований варильний розчин після варіння і фільтрації на прес – фільтрі поступає в бак чорного щолоку 9, звідки направляється у куб-випаровувач 14, потім на ректифікаційну колонку 15 для розділення на фракції. Ефірно – спиртова фракція направляється в бак 16, спиртова фракція поступає в бак 17, а суміш оцтової кислоти і води в бак 18. Спиртова фракція направляється в ректифікаційну колону 19, із верхньої частини якої відбираються пари спирту і води, а з нижньої – воднева суспензія, яка містить низькомолекулярний лігнін і воду.

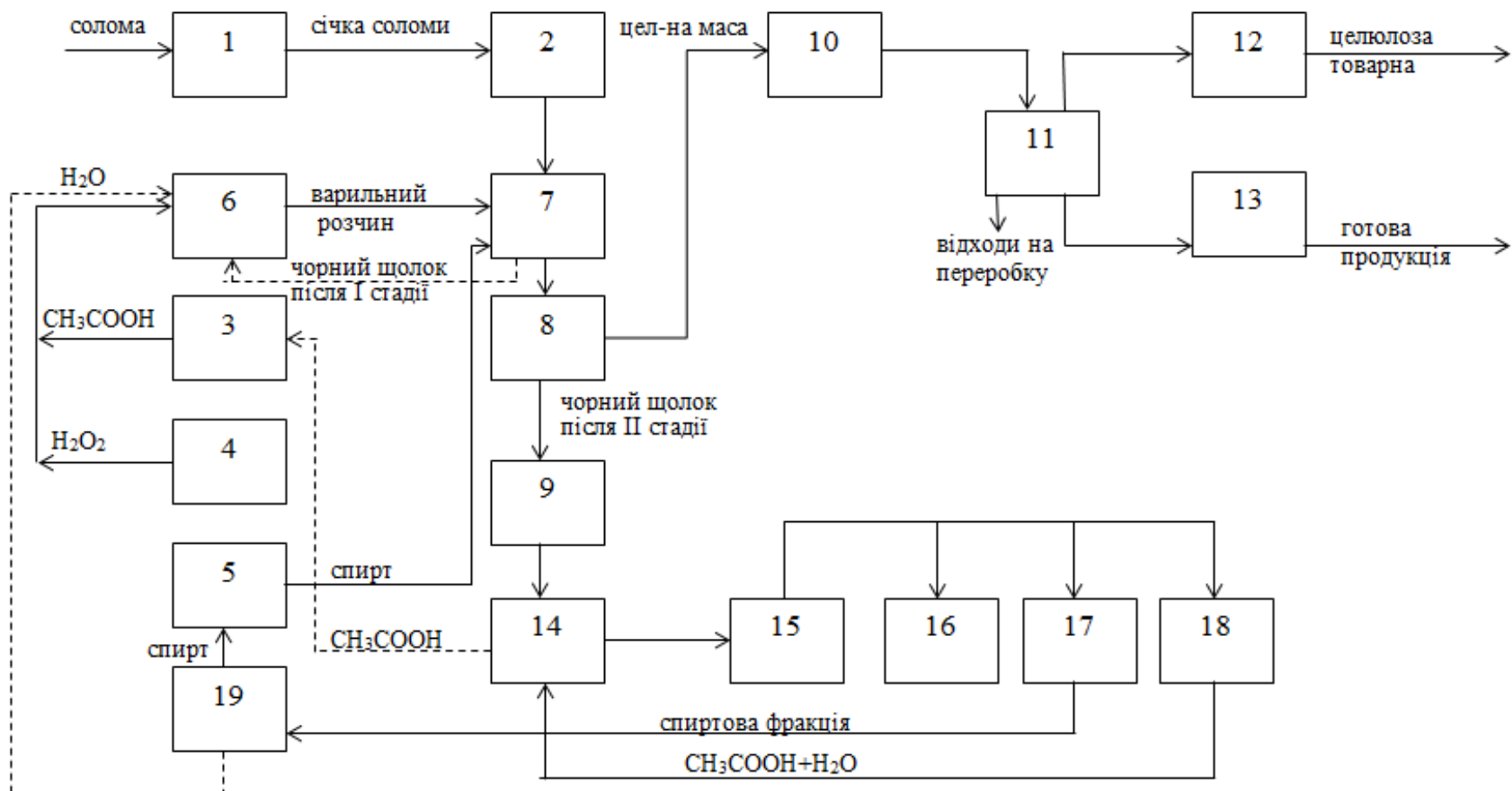


Рисунок 5.4 – Блок схема виробництва солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт»: 1 – відділ підготовки рослинної сировини; 2 – бункер сировини; 3 – бак оцтової кислоти; 4 – бак перексиду водню; 5 – бак етилового спирту; 6 – резервуар варильного розчину; 7 – варильний котел; 8 – видувний резервуар; 9 – бак чорного щолоку; 10 – промивний відділ; 11 – відділ сортування; 12 – відділ сушіння целюлози; 13 – відділ виробництва паперу; 14 – куб-випаровувач; 15 – ректифікаційна колона; 16 – збірник ефірно – спиртової фракції; 17 – збірник спиртової фракції; 18 – збірник оцтової кислоти і води; 19 – ректифікаційна колона.

Пари від ректифікаційної колони конденсуються і спирт знову направляється на варіння. Ступінь регенерації спирту становить до 75 %. Випарений залишок розчиняється водою для висадження лігніну. Суміш оцтової кислоти і води подається на у куб-випаровувач 14, де її упарюють до концентрації оцтової кислоти 60 %. Після чого оцтова кислота може бути направлена в бак 3, для подальшого використання для приготування варильного розчину. Сухий залишок (окисний лігнін), який залишився після регенерації відпрацьованого варильного розчину направляється для отримання сорбентів, які можуть використовуватися для очищення стічних вод.

5.5 Техніко – економічна оцінка виробництва окисно – органосольвентної солом'яної целюлози

Техніко – економічну оцінку виробництва окисно-органосольвентної солом'яної целюлози зроблено на прикладі варіння рослинної сировини в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт», так як саме цей спосіб делігніфікації пропонується для промислового впровадження. Для розрахунків використовуємо практичні дані, а саме вихід целюлози із рослинної сировини після варіння 61,1 % від маси абс. сух. сировини.

Витрати січки соломи на 1 т повітряно сухої целюлози визначаємо за формулою [151]:

$$P = \frac{880 \cdot 100}{b}, \quad (5.1)$$

де P – витрати січки соломи, кг;

880 – вміст абс. сух. целюлози у пов. сух., кг/т;

b – вихід целюлози із рослинної сировини, %.

Для ОПС способу варіння витрати січки будуть становити:

$$P = (880 \cdot 100) : 61,1 = 1440,3 \text{ кг абс. сух. січки пшеничної соломи.}$$

Для порівняння приймаємо, що вихід сульфатної целюлози після варіння осики становить 49,5 % [152], очікувано, що для отримання целюлози з вмістом лігніну близьким до целюлози отриманої в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» вихід буде суттєво нижчим, прийmemo його за 45 %. Враховуючи втрати волокна під час киснево-лужного вибілюванні – 5,0 %, вихід із деревини вибіленої сульфатної целюлози буде становити:

$$V_{\text{виб. САЦ цел-зи}} = 45 \times 0,95 = 42,75 \%,$$

а витрати деревини на 1 т целюлози будуть становити:

$$P = (880 \cdot 100) : 42,75 = 2058,5 \text{ кг абс. сух. деревини,}$$

що на 42,9 % більше ніж для ОПС варіння пшеничної соломи. Враховуючи те, що вартість 1 т деревини листяних порід становить в середньому 2340,00 грн, що на 37 % більше вартості 1 т пшеничної соломи, то собівартість солом'яної окисно-органосольвентної целюлози буде значно нижчою.

Беручи до уваги те, що вартість 1 т вибіленої листяної сульфатної целюлози закордонного виробництва становить 1092 \$ США [153], з урахуванням податку на додану вартість (ПДВ) 20 %, і плануємих транспортних витрат 10 %, при 10 % ставці мита на ввезення, її вартість в Україні буде становити:

$$V_{\text{виб. САЦ ц-зи}} = 1092 \times 1,2 \times 1,1 \times 1,1 = 1585,5 \text{ \$/т,}$$

або за курсом Національного банку України (НБУ) станом на 28.03.2020 року

$$V_{\text{виб. САЦ ц-зи}} = 1585,5 \times 28,25 = 44790,4 \text{ грн/т.}\backslash$$

Враховуючи той факт, що вартість солом'яної окисно-органосольвентної целюлози очікується меншою у порівнянні з сульфатною листяною целюлозою, її вартість в Україні за попередніми розрахунками буде становити:

$$B_{\text{очік. сол. ц-зи}} = 39500 \text{ грн/т.}$$

Таким чином, економія на 1 т органосольвентної солом'яної целюлози при організації її власного виробництва складатиме:

$$E_{1\text{т}} = 44790,4 - 39500 = 5290,4 \text{ грн,}$$

а на весь об'єм виробництва (на прикладі ВАТ «Жидачівський ЦПК» з продуктивністю 40 тис т на рік, та як це єдине підприємство в Україні, яке випускало товарну сульфатну целюлозу) економія очікується:

$$E = 5290,4 \times 40000 = 211616000 \text{ грн, або } 211,61 \text{ млн грн/на рік.}$$

Впровадження власного виробництва целюлози потребує значних капіталовкладень. Приймаючи до уваги, що капіталовитрати для організації виробництва деревної целюлози складають 1200 \$ США на 1 т целюлози [154–156], відповідно на 40000 т целюлози вони складатимуть 48 млн \$, або 1.356 млн грн.

Для визначення доцільності організації власного виробництва окисно-органосольвентної солом'яної целюлози проводимо розрахунок очікуваного річного економічного ефекту за формулою [156]:

$$E_p = E - E_n \cdot K_{\text{дод}}, \quad (5.2)$$

де E – річна економія, грн;

E_n – нормативний коефіцієнт ефективності капіталовкладень = 0,1;

$K_{\text{дод}}$ – додаткові капіталовкладення.

Підставивши відомі значення у формулу 5.2 отримуємо очікуваний річний економічний ефект:

$$E_p = 211616000 - 0,1 \times = 76,016 \text{ млн грн.}$$

Термін повернення капіталовитрат визначаємо за наступною формулою:

$$T_{пов} = \frac{K_{доо}}{E}, \quad (5.3)$$

Таким чином, термін повернення капіталовкладень для ОПС способу делігніфікації пшеничної соломи становитиме:

$$T_{пов} = 1356000000 : 211616000 = 6,4 \text{ роки.}$$

Коефіцієнт очікуваної ефективності капіталовкладень оцінюємо за формулою:

$$E_{очік} = \frac{E}{K_{доо}}, \quad (5.4)$$

Таким чином, очікувана ефективність для ОПС способу варіння рослинної сировини складатиме:

$$E_{очік} = 211616000 : 1356000000 = 0,16.$$

Як видно з представлених розрахунків, термін повернення капіталовкладень становить 6,4 роки, що нижче нормативного терміну, який для підприємств ЦПП становить 10 років [154-156].

Зворотна величина, яка характеризує ефективність капіталовкладень дорівнює відповідно 0,16 проти 0,1 за нормативами [156].

Результати розрахунку основних техніко-економічних показників виробництва солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» продуктивністю 40000 т на рік наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Техніко – економічні показники виробництва солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» (на прикладі ТОВ «Жидачівський ЦПК» з продуктивністю 40 тис т на рік)

Показники	Розрахункові значення
Вихід вибіленої целюлози, % від маси абс. сух. сировини	61,1
Витрати січки соломи, кг	1440,3
Економія у порівнянні з сульфатною листяною целюлозою, млн. грн.	211,61
Капіталовкладення, млн. грн.	1.356,00
Очікуваний термін повернення капіталовкладень, роки	6,4
Очікуваний річний економічний ефект, млн. грн.	76,016
Коефіцієнт очікуваної економічної ефективності	0,16

Крім того Стратегічною програмою розвитку целюлозно-паперової промисловості України [157] передбачено організацію виробництва солом'яних волокнистих напівфабрикатів в південних регіонах країни (на Кіровоградщині, Дніпропетровщині або на Запоріжжі), де запасів соломи досить для безперебійної роботи підприємства протягом року.

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що обгортковий папір в композиції якого використовується 100 % пероксомурашиної, оцтово – пероксидної та оцтово – пероксидно – спиртової солом'яної целюлози відповідає вимогам обгорткового паперу марки В.

2. Визначено, що використання 25 % пероксомурашиної солом'яної целюлози, або 50 % оцтово – пероксидної солом'яної целюлози або 100 % оцтово – пероксидно – спиртової солом'яної целюлози у композиції з сульфатною вибіленою хвойною целюлозою дозволяє одержати папір для пакування харчових продуктів на автоматах марки Е – 1 і замінити більш дорогу сульфатну хвойну вибілену целюлозу.

3. Експериментально доведено можливість одержання паперу – основи для харчового пергаменту марки А зі 100 % окисно – органосольвентної целюлози, одержаної дослідженими способами делігніфікації.

4. Наведено технологічну схему одержання окисно – органосольвентної солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». З метою зменшення екологічного навантаження на довкілля в запропонованій технологічній схемі передбачено систему регенерації хімікатів. Ефективність регенерації спирту становить до 75 %, оцтової кислоти – 60 %.

5. Розроблено техніко-економічне обґрунтування доцільності організації виробництва в Україні окисно – органосольвентної целюлози із пшеничної соломи продуктивністю 40 тис т/рік з терміном окупності 6,4 роки і очікуваним економічним ефектом 76,016 млн грн/рік.

ВИСНОВКИ

1. На основі одержаних експериментальних даних розроблено технології виробництва целюлози із пшеничної соломи окисно – органосольвентними способами делігніфікації та умови їх використання у композиції пакувальних видів паперової продукції. Вивчено вплив температури, тривалості варіння, витрат делігніфікуючих реагентів та природи каталізаторів ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TiO_2) на показники якості одержаної окисно - органосольвентної солом'яної целюлози.

2. За результатами комплексних досліджень показано, що перексомурашиним варінням пшеничної соломи з додаванням TiO_2 у кількості 2 % одержано солом'яну целюлозу з наступними показниками якості: вихід – 54 %, вміст залишкового лігніну – 0,68 %. Фізико – механічні властивості перевищують на 15 % аналогічні показники для солом'яної целюлози, одержаної за варіння без використання каталізатора.

3. Вперше встановлено, що отримана солом'яна целюлоза в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню за витрат пероксиду водню – 50 % від маси абс. сух. з додаванням 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має високі показники якості: вихід – 54,9 %, вміст залишкового лігніну – 1,4 %, вміст целюлози – 78,1 % та фізико – механічні характеристики: розривна довжина – 6800 м, опір роздиранню – 460 мН, опір продавлюванню – 280 кПа та кількість подвійних перегенів – 680 к. п. п. Встановлено, що оцтово – пероксидно – спиртова солом'яна целюлоза за своїми показниками якості не поступається пероцтовій солом'яній целюлозі.

4. Розроблено новий двостадійний спосіб варінням пшеничної соломи в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». Одержано солом'яну целюлозу з виходом – від 84,4 до 57,8 %, вмістом лігніну від 13,2 до 2,1 % та високим вмістом целюлози від 52,5 до 77,2 % від маси абс. сух. сировини. Вперше встановлено, що використання 1 % $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сприяє зростанню виходу на 2,2 %, зменшенню вмісту

залишкового лігніну на 0,75 %, збільшення вмісту целюлози на 1,3 % та зростанню їх фізико – механічних показників в середньому на 20 %, у порівнянні целюлозою, одержаною без застосування каталізатора.

5. Розраховано рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані і можуть бути використані в якості математичної моделі окисно - органосольвентних варінь солом'яної целюлози з заданими показниками якості. Методом багатокритеріальної оптимізації умов окисно - органосольвентних варінь визначено компромісні області проведення процесів делігніфікації пшеничної соломи. Також розраховано показники вибіркості розчинення лігніну для досліджених способів варіння рослинної сировини. Встановлено, що найбільшою вибіркостю характеризується оцтово – пероксидно – спиртовий спосіб делігніфікації пшеничної соломи, який рекомендуються для промислового впровадження на целюлозних підприємствах.

6. Проаналізовано хімічний склад відпрацьованого варильного розчину після делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. Визначено, що використання відпрацьованого варильного розчину у кількості 10 % у складі свіжого варильного розчину не погіршує показники якості одержаної солом'яної целюлози.

7. Встановлена сорбційна здатність окисного лігніну свідчать про можливість його використання в розробці ефективної технології очистки стічних вод від органічних барвників та/або йонів важких металів. За допомогою ІЧ – спектроскопії встановлено, що висаджений окисний лігнін містить у своєму складі незначну кількість полісахаридної складової.

8. Експериментально встановлено, що за використання 100 % окисно – органосольвентної солом'яної целюлози, одержаної дослідженими способами делігніфікації виготовлено обгортковий папір марки В. Папір для пакування харчових продуктів на автоматах марки Е – 1 може бути одержаний використанням 25 % пероксомурашиної целюлози, 50 % оцтово –

пероксидної целюлози та 100 % оцтово – пероксидно – спиртової целюлози у композиції з сульфатною вибіленою хвойною целюлозою. Використання 100 % оцтово – пероксидної солом'яної целюлози або 100 % оцтово – пероксидно – спиртової солом'яної целюлози дозволяє одержати папір – основу для харчового пергаменту марки А.

9. Розроблено технологічну схему одержання окисно – органосольвентної солом'яної целюлози в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт». Ефективність регенерації розчинника становить до 75 %, органічної – 60 %. Розроблено техніко-економічне обґрунтування доцільності організації виробництва в Україні окисно-органосольвентної целюлози із пшеничної соломи продуктивністю 40 тис т/рік з терміном окупності 6,4 роки і очікуваним економічним ефектом 76,016 млн грн/рік.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Барбаш ВА. Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження – Київ: Каравела. 2016: 288 с.
2. Вураско АВ, Дрикер БН, Мозырева ЕА. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур. Химия растительного сырья. 2006; 4: 5-10.
3. Saberikha E, Rovshandeh J, Rezayati-Charani P. Organosolv pulping of wheat straw by glycerol. Cellulose Chemistry and Technology. 2011; 45 (1-2): 67-75.
4. Примаков СФ, Барбаш ВА. К вопросу делигнификации древесины водно-спиртовыми растворами диоксида серы. Бумажная промышленность. 1989; 1: 6-7.
5. Барбаш ВА, Трембус ІВ. Сольволізні варіння целюлози із пшеничної соломи. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2002; 1: 119-125.
6. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Примаков СП, Кулік МО. Модифікований АSAE спосіб делігніфікації пшеничної соломи. Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2010; 2 (6): 92-96.
7. Зильберглейт МА, Резников ВМ. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой. Химия древесины. 1981; 2: 40-45.
8. Trembus IV, Trophimchuk JS, Galysh VV. Preparation of pulp from sunflower stalks using peroxy acids. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2018; 2: 122-127.
9. Вураско АВ, Дрикер БН, Мозырева ЕА. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур. Химия растительного сырья. 2006; 4: 5-10.
10. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Соколовська НВ. Спосіб отримання окисно органосольвентного волокнистого напівфабрикату. Патент України на

корисну модель UA 116587 U, D21C 3/00, D21C 3/20. № u201612873; заявл. 19.12.2016; опубл. 25.05.2017. № 10/2017.

11. Соколовська НВ, Трембус ІВ. Солом'яна целюлоза в композиції пакувального паперу. Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2017; 1(16): 96-101.

12. Соколовська НВ, Трембус ІВ. Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. Wshodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal. 2018; 20(30, t. 2): 61-66.

13. Barbash V, Trembus I, Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. Cellulose chemistry and technology. 2018; 52(7-8): 673-680.

14. Соколовська НВ, Конотопчик АВ, Трембус ІВ. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти. Молодий вчений. 2019; 1(65): 282-286.

15. Невмыванный С, Волюмари Кай-Эрик. Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. Киев 2013: 20.

16. Арисон Дж. Роль однолетних растений как, сырьевого ресурса для целлюлозно-бумажной промышленности. Pulp and Paper. 1995; 7: 125-131.

17. Новини Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової промисловості «УкрПапір». [Інтернет] Режим доступу:

www.ukrpapir.org/news.php

18. Барбаш ВА, Дейкун ІМ. Хімія рослинних полімерів: навчальний посібник. К.: Едельвейс. 2014: 440.

19. Примаков СП, Барбаш ВА. Технологія паперу і картону: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. К.: Екмо. 2008: 424.

20. Харазов ВГ и др. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. СПб.: Политехника. 2003. (Сырье и производство полуфабрикатов). Ч. 2: Производство полуфабрикатов. 2003: 633.

21. Коптюх Л. Розширение сырьевой базы производства волокнистых полуфабрикатов для изготовления бумаги и картона. Бумага и жизнь. 2006; 7: 24-27.

22. Сумарний обсяг імпорту та експорту окремих груп товарів за кодами ТНЗЕД [Інтернет]: Офіційний сайт Державної митної служби України. Режим доступу:

<http://arc.customs.gov.ua/dmsu/control/cstat/f2a/showstat>

23. Целюлозно-паперова промисловість України [Інтернет]: за даними сайту Міністерства закордонних справ. Режим доступу:

<http://www.mfa.gov.ua/data/upload/publication/uk/ua/12752/32/4.htm>. 5

24. Берестецкий ГЛ, Сапотицкий ЕС. Факты и прогнозы. Целлюлоза. Бумага. Картон. 2004; 7: 10-15.

25. Guimarães MJr, Botaro VR, Novack KM, Neto WP, Mendes LM, Tonoli GH. Preparation of nanofibrils of cellulose from bamboo cellulose by mechanical defibrillation for their application in biodegradated composites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2015; 15: 51-68.

26. Антоненко ЛП, Дейкун ІМ, Трембус ІВ. Технологія виробництва механічної маси: навчальний посібник для студ. вузів. К.: НТУУ «КПІ» 2015: 534 с.

27. Садов ФИ. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. М.: Лёгкая индустрия 1995: 349 с.

28. Торгашов ВИ, Герт ЕВ, Зубец ОВ, Капудкин ФН. Сравнительное исследование условий выделения морфологии и свойств целлюлозы злаковых и масличных культур. Химия растительного сырья. 2009; 4: 45-54.

29. Bowyer JL, Stockmann VE. Agricultural residues – an exciting bio-based raw material for the global panels industry. Forest Products Journal. 2001; 1(51): 10-17.

30. Kaputskii FN, Gert EV, Torgashov VI, Shishonok MV, Zubets OV. Multifunctionality of nitrogen oxide compounds as a basis for preparation of practically important cellulose materials. Chemical problems of the development of new materials and technologies. 2003; 1: 265-294.

31. Torgashov VI, Kaputskii FN, Zubets OV, Gert EV, Fink HP, Jones DL. Technology of the production of radionuclide-free cellulose as a basis for the

rehabilitation of radionuclide-contaminated Territories. Cleaning up sites contaminated with radioactive materials. Extended Abstracts of International Workshop. Geocenter Group. 2007: 57-61.

32. Rodriguez A, Moral A, Serrano L, Labidi J, Jiménez L. Rice straw pulp obtained by using various methods. Bioresource Technology. 2008; 99(8): 2881-2886.

33. Sano Y, Sasay T, Sakakibara A. Pulping of Hardwoods Solvolysis. Japan Tappi. 1988; 42(5): 487-496.

34. Примаков СП, Барбаш ВА, Черьопкіна РІ. Виробництво сульфитної та органосольвентної целюлози: навчальний посібник. К. : ЕКМО 2009: 279 с.

35. Пен РЗ, Каретникова НВ. Катализирующая делегнификация древесины пероксидом водорода и пероксокислотами. Химическое растение сырья. 2005; 3: 61-73.

36 McDonough TJ. The chemistry of organosolv delignification. Tappi Jurnal. 1993; 76(8): 186-193.

37. Пен РЗ, Каретникова НВ, Вшишкова ИА. Делигнификация пшеничной соломы пероксосоединениями. Фундаментальные исследования. 2013; 6: 855-858.

38. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Кулік МО. Делігніфікація соломи органо-сольвентним способом. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції (для студентів, аспірантів та молодих вчених) “Екологія. Людина. Суспільство” 2009; Київ. Київ 2009, с.104.

39. Дейкун ІМ, Пойда ВВ, Барбаш ВА. Одержання целюлози із соломи ріпаку окисно-органосольвентним способом делігніфікації. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2010; 2: 143-148.

40. Барбаш ВА, Макаренко АА, Бондар РВ, Бондар СЕ, Трембус ІВ. Получение волокнистых полуфабрикатов из сорго сахарного. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010; 2: 38-41.

41. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Алексеева МС. Одержання волокнистих напівфабрикатів із нових рослин. Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2010; 1: 79-83.
42. Lai YZ, Hon ByD, Shiraishi N. Chemical degradation in “Wood and Cellulose Chemistry”. Marcel Dekker. 1991; 3: 455-524.
43. Sano Y. Reactivity of β -O-4 linkages in lignin during Solvolysis Pulping. Degradation of β -O-4 lignin model compounds. Mokuzai Gakkaishi. 1989; 3(9): 813-819
44. Gierer J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2. Holzforschung. 1982; 2: 55-64.
45. Edel RM, Brunow G. Reactions of β -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry; 1989 May 22–25; Raleigh, -NC, -USA. Raleigh, -NC, -USA 1989.
46. Sundquist J. Bleached pulp without sulphur and chlorine chemicals by a peroxyacid alkaline peroxide method – an overview. Paperi ja Puu. 1986; 9: 616-620.
47. Krotov VS. Pilot study of drip-percolation. World Pulp and Paper Technology 1994/95: The International Review for the pulp and paper industry; 1994; Sterling Publication. Sterling Publication 1994, p. 67-70.
48. Будаева ВВ, Митрофанов РЮ, Золотухин ВН и др. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья. Ползуновский вестник. 2010; 1(4): 158-167.
49. Muurinen E. Organosolv pulping. A Review and Distillation Study related to Peroxyacid Pulping. Oulu, Finland: University of Oulu. 2000: 13-75.
50. Park S, Baker JO, Himmel ME et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. Biotechnology for fuels. 2010; 3: 10 p.

51. Cherstiouk OV, Savinova ER, Kozhanova LA, Parmon VN. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol on Dispersed Pt: Determination of the Reaction Products. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000; 69: 331-338.
52. Денисова МН. Гидротропная делигнификация недревесного сырья: дис., канд. техн. наук: 05.21.03 «Сибирский государственный технологический университет». Красноярск 2014: 155 с.
53. А. с. СССР № 761 647. Авт. М. А. Зильбергейт, В. М. Резников. Заявл. 30.01.1978. Опубл. в Б. И. 1980; 33.
54. Sundquist J, Laamanen L, Poppius K. Problems of non-conventional pulping processes in the light of peroxyformic acid cooking experiments. *Paperi ja Puu.* 1988; 70(2): 143-148.
55. Rodríguez A, Jiménez L. Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad.* 2008; 65(535): 188-196.
56. Zhao X, Heide E, Zhang T, Liu D. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *Bioresources.* 2010; 5: 1565-1580.
57. Villaverde JJ, Ligeró P, Vega A. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Cleaner Production.* 2009; 18: 395-401.
58. Poppius K, Laamanen L, Sundquist J. Multi – Stage peroxyformic acid pulping. 4 – ht Intern. Sump. Wood. Pulping Chem. 1987; 2: 211-214.
59. Cybulska I, Brudecki GP, Zembrzuska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy.* 2017; 185: 1040-1050.
60. Dapiá S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology.* 2000; 20: 395-413.
61. Saake B, Lehen R, Lummitsch S, Nimz N. Production of dissolving and paper grade pulps by the Formacel process. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry.* Sterling Publication 8th; 1995 June 6-9. 1995: 237-242.

62. Dapiá S, Santos V, Parajó JC. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass and Bioenergy*. 2002; 22: 213-221.
63. Abad S, Santos V, Parajó JC. Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspenwood: an optimization study. *Holzforschung*. 2000; 54: 544-552.
64. Dussan K, Girisuta B, Haverty D, Leahy JJ, Hayes MHB. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers*. 2014; 111: 374-384.
65. Ву КБ. Получение беленой целлюлозы из древесины осины в системе перуксусная кислота – изобутиловый спирт – вода : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. Наук. Санкт-Петербургская лесотехническая академия 1995: 45 с.
66. Гермер ЭИ. Химизм делигнификации при органосольвентных варках. *ИВУЗ Лесной журнал*. 2003; 4: 99-108.
67. Пен РЗ, Левина ЛФ, Суворова СИ, Шапиро ИЛ, Леонова МО. Оптимизация технологических параметров процесса получения волокнистых полуфабрикатов методом каталитической окислительной делигнификации древесины. *Проблемы химико-лесного комплекса*. 1994; 3(2): 71-74.
68. Каретникова НВ, Пен РЗ, Пен ВР. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 6. Растворение окисленного лигнина. *Химия растительного сырья*. 1999; 2: 49-51.
69. Jorma S. Chemical pulping based on formic acid: Summary of milox research. *Рар. Ја рии*. 1996; 78(3): 92-95.
70. Костюкевич НГ. Делигнификация древесины кислородом в растворах уксусной кислоты : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. Наук. Санкт-Петербург 1995: 16 с.
71. Кузнецов БН, Ефремов АА, Кузнецова СА и др. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов. *Химия растительного сырья*. 1999; 2: 85-90.

72. Кузнецова СА, Яценкова ОВ, Данилов ВГ, Кузнецов БН. Каталитическая делигнификация древесины пихты смесью уксусной кислоты и пероксида водорода. Химия растительного сырья. 2007; 4: 15-20.
73. El-Ghany N. Organosolv pulping of cotton linters. Cellulose Chemistry and Technology. 2009; 43: 419-426.
74. Kuznetsov BN, Chesnokov NV, Sudakova IG, Garyntseva NV, Kuznetsova SA, Malyar YN, Yakovlev VA, Djakovitch L. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. Catalysis Today. 2018; 309: 18-30.
75. Kuznetsov BN, Garyntseva NV, Levdansky AV, Djakovitch L, Pinel C. Influence of TiO_2 state on oxidative delignification of aspen wood and wheat straw. Journal of Siberian Federal University, Chemistry. 2014; 7(3): 316-325.
76. Невмываний С, Волюмари Кай-Эрик. Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. Киев 2013: 20 с.
77. Глушкова ТГ, Коптюх ЛА. Інновації у виготовленні паперу для друку. Товарознавство та інновації. 2012; 4: 24-30.
78. Барбаш ВА. Обґрунтування виробництва паперу і картону із недеревної рослинної сировини. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2011; 6: 148-153.
79. Пойда ВВ, Барбаш ВА, Дейкун ІМ. Дослідження окисно-органосольвентної делігніфікації нових рослин. Матеріали XIII Міжнародна науково-практична конференція (для студентів, аспірантів та молодих вчених) “Екологія. Людина. Суспільство”; 2010; Київ. Київ 2010: 242.
80. Непенин НН. Технология целлюлозы: в 3 томах. Т.1. Производство сульфитной целлюлозы: учебное пособие для вузов. М. Лесная промышленность 1976: 624 с.
81. Oral J, Sikula J, Puchy R, Hajny Z, Stehlik P, Bebar L. Processing of waste from pulp and paper. Journal of Cleaner Production. 2005; 13: 509-515.
82. Барбаш ВА, Бондар РВ, Бондар СЕ. Соломенные полуфабрикаты. Упаковка. 2008; 2: 18-22.
83. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Гапон ОС. Тарный картон и писчая бумага из соломенных волокнистых полуфабрикатов. Упаковка. 2009; 6: 18-20.

84. Барбаш ВА. Волокнистое сырье для производства бумаги и картона. Бумага. Картон. Канцелярия. 2002; 1: 16-21.

85. Барбаш ВА, Кільдишова ЛВ. Пакувальні матеріали із солом'яних волокнистих напівфабрикатів. Упаковка. 2004; 2: 11-13.

86. Каретникова НВ и др. Делигнификация древесины пероксидом водорода с рециклом щелока. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: мат. III Всерос. конф. Барнаул 2007: 40-43.

87. Королев ЮМ, Гагарин СГ. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации. Химия твердого топлива. 2003; 3: 13-20.

88. Холькин ЮИ. Технология гидролизных производств: учебник для вузов. М.: Лесная промышленность 1989: 486 с.

89. Никитин ВМ. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная промышленность 1981: 296 с.

90. Закис ГФ. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне 1987: 230 с.

91. Кузнецов БН, Кузнецова СА, Тарабанько ВЕ. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород. Российский химический журнал. 2004; 48(3): 4-19.

92. Чудаков МИ. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность 1983: 200 с.

93. Капустина ИБ, Якимцов ВП, Казазян ВИ. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов. Химия в интересах устойчивого развития. 2003; 3: 489-492.

94. Шибасева ГН, Хрулев ВМ. Технология и свойства лигноминеральных отделочных композиций. Изв. вузов «Строительство». 2003; 1: 43-44.

95. Михалко ИК, Тавлинова ТИ, Денисова НП. Использование отхода гидролизной промышленности – лигнина в качестве ПАВ и наполнителя в

обувные клеи. Материалы межвузовского сборника научных трудов “Экология, технология и оборудование”; 2001: 50-51.

96. Судакова ИГ, Кузнецов БН, Гарынцева НВ, Королькова ИВ. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты. Химия растительного сырья. 2010; 3: 55-60.

97. Судакова ИГ, Гарынцева НВ, Кузнецов БН. Использование связующих из лигнина при получении древесных композиционных материалов. Сб. тр. междунар. конф. «Композит 2010»; 2010; Саратов. Саратов 2010: 217-219.

98. Маркелов ДА, Ницак ОВ, Геращенко ИИ. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов. Химико-фармацевтический журнал. 2008; 42(7): 30-33.

99. Форостян ЮН, Ерофеев МЛ, Форостян ЕИ. Способ получения металлопроизводных лигнина. Патент 44947 Украина 2002.

100. Юнусов МП, Перездриенко ИВ, Умаров УТ, Шерматов БЭ. Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических веществ. Химия и технология воды. 2001; 23(6): 607-611.

101. Барбаш ВА, Трембус ИВ, Шевченко ВМ. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы. Энерготехнология и ресурсосбережение. 2009; 1: 37-41.

102. Патласов ВП, Трофимов АН, Каплун ЛД, Чупрова ВА, Михайлов АИ. Регенерация растворителей органосольвентной варки древесины. Химия растительного сырья. 2000; 2: 29-35.

103. Барбаш ВА, Антоненко ЛП, Дейкун ІМ. Методичні вказівки до лабораторних робіт «З хімії рослинної сировини і целюлози». Київ 2003: 72 с.

104. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт і контрольних завдань з дисципліни «Технологія паперу та картону». К.: КПІ 1993: 84 с.

105. ГОСТ 8273-75. Бумага оберточная. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов 1976: 8 с.
106. ГОСТ 7247-90. Бумага для упаковывания пищевых продуктов на автоматах. Технические условия. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам 1992: 13с.
107. ГОСТ 1341 – 2018. Пергамент растительный. М.: Стандартиформ 2018: 11 с.
108. ГОСТ 56995 – 2016. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. М.: Стандартиформ 2016: 7 с.
109. Уломский ЕН, Русинова ЛИ, Русинов ВЛ. Органическая химия: методические указания к лабораторному практикуму; 2005: 59 с.
110. Антоненко ЛП, Дейкун ІМ, Черьопкіна РІ. Очистка та рекуперація промислових викидів целюлозно – паперових виробництв: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності «Хімічна технологія переробки деревини та рослинної сировини». К.: НТУУ «КПІ» 2006: 76 с.
111. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. J Colloid Interf Sci. 2004; 276(1): 47-52.
112. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from aqueous solutions. J Sanit Eng Div. 1963; 89: 31-60.
113. Кельцев НВ. Основы адсорбционной техники. Москва: Химия 1976: 511 с.
114. Stampfl J, Scherer S, Gruber M, Kolednik O. Determination of the fracture toughness with automatic image processing. Int. J. Frac. 1996: 139 p.
115. Соколов ВН, Разгулина ОВ, Юрковец ДИ, Чернов МС. Новый метод трехмерной реконструкции нано- и микрорельефа по сериям разнофокусных РЭМ-стереоизображений. Материалы XXIII рос. конф. по РЭМ. Тезисы докладов.; 2010; Черногловка. Черногловка 2010: 78.
116. Натареев СВ. Системный анализ и математическое моделирование процессов химической технологии: учебное пособие. Иваново 2007: 80 с.

117. Рузинов ЛП, Слободчикова РИ. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник. М.: Химия 1980: 280 с.
118. Бондарь АГ, Статюха ГА, Потяженко ИА. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. К.: Высш. Шк. 1980: 263 с.
119. Барбаш ВА, Дейкун ІМ. Оптимізація процесу одержання целюлози для хімічної переробки натронним способом з попереднім гідролізом. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2003; 1: 74-78.
120. Статюха ГО, Складаний МД. Планування оптимального експерименту: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. К.: Політехніка 2004: 36 с.
121. ГОСТ 6501 – 82. Целлюлоза сульфитная небеленая из хвойной древесины. М.: ИПК Издательство стандартов 1998: 6 с.
122. Барбаш ВА, Трембус ІВ, Шевченко ВМ. Органосольвентные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009; 1: 37-41.
123. Симкович БС, Зилберглейт МА, Резников ВМ. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. Химия древесины. 1986; 3: 34-38.
124. Yong RA. Ester pulping – a status report. Tappi Jurnal. 1989; 4(72): 195-200.
125. Барбаш ВА, Трембус ІВ., Гапон ВМ, Шевченко ОС. Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2010; 3: 42-49.
126. ГОСТ 14940 – 96. Целлюлоза сульфатная беленая из лиственной древесины (осиновая). Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации 1998: 11 с.
127. Freer J, Rodriguez J, Baera J, Dduran N, Urizar S. Analisis of pulp and lignin extracted with formic acid – acetone mixture from Pinus radiata and Eucalyptus globules wood. Bol. Soc. Chil. Quim. 1999; 2(4): 199-207.

128. Матусевич ЛГ, Резников ВМ. Эффект апротонных растворителей на делигнификацию древесины. Химия древесины. 1985; 1: 3-18.
129. Aziz S, Donough TSM. Ester pulping – a brief evaluation. Tappi Jurnal. 1987; 3: 37.
130. ГОСТ 9571 – 89. Целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам 1989: 6 с.
131. Standard Practice for Operating Salt Spray Apparatus (ASTM B117, American Society for Testing of Materials: 2003).
132. Нахмансон МС, Фекличев ВГ. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. Л.: Машиностроение 1990: 356 с.
133. Strapp RK. The Ross-diagram. Pulp and Paper Mag. Of Canada. 1955; 3: 179-785.
134. Kubelka V, Schmied J. Studia o kinetike jednotlivych delignifikacnych postupov. Sbornik vyskumnych prac odboru celulozy a papiera. 1964; 9: 9-30.
135. Никитин ЯВ. Лигнин-гемицеллюлозная диаграмма и ее применение. Химическая переработка древесины. 1964; 21: 5-9.
136. Вураско АВ, Минакова АР, Симонова ЕИ. Рекуперация отработанных варочных растворов при окислительно-органо-со- лев- ных варках недревесного растительного сырья. Химия растительного сырья. 2019; 3: 277–284.
137. Патласов ВП, Трофимов АН, Каплун ЛД, Чупрова ВА, Михайлов АИ. Регенерация растворителей органо-со- лев- ных варки древесины. Химия растительного сырья. 2000; 2: 29-35.
138. Тимофеев ВС, Серафимов ЛА. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. М.: Химия 1992: 432 с.
139. Edel RM, Brunow G. Reactions of β -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. The

Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry; 1989 May 22–25; Raleigh, -NC, -USA. Raleigh, -NC, -USA 1989.

140. Этиловый спирт: химические и физические свойства. [Интернет]
Режим доступа:

http://www.chemport.ru/chemical_substance_3.html

141. Етанол. [Интернет] Режим доступа:

<https://uk.wikipedia.org/wiki/ЕТАНОЛ>

142. Тимофеев ВС, Серафимов ЛА. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. М.: Химия 1992: 432 с.

143. Комшилов НФ, Летонмяки МН, Пилюгин ЛГ. Сульфатный черный щелок и его использование. М.: Лесная промышленность 1969: 184 с.

144. Осокин ВМ, Сомин ВА. Исследование по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки. Ползуновский вестн. 2013; 1: 280-282.

145. Bazargan A, Tan J, Hui CW, McKay G. Utilization of rice husks for the production of oil sorbent materials. Cellulose. 2014; 21: 1679-1688.

146. Ertaş M, Acemioğlu B, Alma MH, Usta M. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. J. Hazard. Mater. 2010; 183(1-3): 421-427.

147. Zhang S, Wang Z, Zhang Y, Pan H, Tao L. Adsorption of Methylene Blue on Organosolv Lignin from Rice Straw. Procedia Environmental Sciences. 2016; 31: 3-11.

148. Барбаш, ВА, Гончаренко ТВ. Влагостойкость и жиронепроницаемость бумаги и картона. Упаковка. 2004; 6: 17-19.

149. Мороз ВМ, Остапенко АА. Нове в технологічних процесах виробництва паперу та картону з макулатури. Упаковка. 2011; 1: 20-23.

150. Крылов ВН. Справочник бумажника – технолога. Сырье. Общие сведения. СПб.: Петербург 1993: 71 с.

151. Кларк Дж. Технология целлюлозы. Москва: Лесная промышленность 1983: 456 с.
152. Соминский ВС. Экономика целлюлозно-бумажной промышленности. М.: Лесная промышленность 1988: 240 с.
153. Статистичний бюлетень за березень 2020 року [Інтернет]. К.: Держ. ком. статистики України. Режим доступу до сайту:
[http. // www. rigiinfo. com. ua](http://www.rigiinfo.com.ua).
154. Веселова АА, Алексеева АН, Баранова ЛЕ и др. Организация, планирование и управление на целлюлозно-бумажных предприятиях: учебник. (для студ. высш. учебн. завед.). М.: Лесная промышленность 1981: 344 с.
155. Иванов ЛБ. Основы управления производством: учебник. (для студ. высш. учебн. завед.). М.: Лесная промышленность 1979: 204–213.
156. Ерофеев ЛН. Резервы экономии волокнистых материалов в производстве бумаги и картона. М.: Лесная промышленность 1975: 256 с.
157. Розробка стратегічної програми розвитку целюлозно-паперової промисловості України: Заключний звіт. / Міжнародна фінансова корпорація. Асоціація «УкрПапір». Київ 2007: 321 с.

ДОДАТОК А
ПОХИБКИ ВИМІРЮВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗНАЧЕНЬ

Таблиця А.1

Величина, що вимірюється	Одиниці вимірювання	Похибка		
		середньо-квадратична, S	результатів вимірювання, ΔX	відносна E_x , %
Вихід целюлози	% від маси абс. сух. сировини	1,61	2,0	3,65
Вміст залишкового лігніну	% від маси абс. сух. сировини	0,48	0,61	0,42
Зольність	% від маси абс. сух. сировини	0,07	0,09	0,15
Розривна довжина	м	965	1155	0,73
Опір продавлюванню	кПа	23,5	29,3	7,1
Опір роздиранню	мН	60,2	75,3	0,2
Міцність на злам під час багаторазових перегинів	к.п.п.	36,5	45,4	0,52
Поверхнева вбирність води під час однобічного змочування картону	Кобб ₆₀ , г/м ²	0,81	1,00	2,9
Жиронепроникність	0,1 мм на м ²	11,8	14,7	4,2
Білість	%	6,94	8,63	0,14

Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювання розраховані для способу делігніфікації пшеничної соломи в системі оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт за $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалістю 120 хвилин. Враховуючи те, що експериментальні дослідження процесів одержання окисно-органосольвентних солом'яних волокнистих напівфабрикатів проводилися в подальшому в ідентичних умовах, можна вважати, що значення середньоквадратичних похибок і похибок результатів вимірювання будуть залишатися в заданих межах.

ДОДАТОК Б
ЕМПІРИЧНІ ФОРМУЛИ
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ГРАФІЧНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ

Таблиця Б.1

Рис.	Позначення кривої	Вид математичної залежності	Достовірність апроксимації, R^2
3.1	вихід целюлози, %	$y = 0,225x^2 + 4,405x + 64,875$	0,9987
3.1	вміст залишкового лігніну, %	$y = 0,35x^2 - 3,09x + 71,25$	0,9998
3.1	-■- білість, %	$y = 0,0688x^2 - 0,8936x + 3,3995$	0,8637
3.2	-◆-50 %-ва HCOOH	$y = 0,0688x^2 - 0,8936x + 3,3995$	0,8637
3.2	-■-60 %-ва HCOOH	$y = 0,0878x^2 + 3,1774x + 26,567$	0,9973
3.2	-▲-70 %-ва HCOOH	$y = -0,3825x^2 + 3,6935x + 79,108$	0,9920
3.2	-●-85 %-ва HCOOH	$y = -0,1x^2 + 3,44x + 68,6$	0,9983
3.2	-◆-50 %-ва HCOOH	$y = 0,2925x^2 - 3,0595x + 67,612$	0,9955
3.2	-■-60 %-ва HCOOH	$y = 0,139x^2 - 1,9134x + 101,55$	0,9891
3.2	-▲-70 %-ва HCOOH	$y = 0,0296x^2 - 0,5859x + 3,5959$	0,9971
3.2	-●-85 %-ва HCOOH	$y = -0,475x^2 + 3,725x + 83,375$	0,9697
3.4	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,225x^2 + 4,405x + 64,875$	0,9987
3.4	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,157x^2 + 2,134x + 34,95$	0,9981
3.4	-▲-TiO ₂	$y = 0,625x^2 - 5,335x + 90,975$	0,9991
3.4	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,364x^2 - 4,443x + 102,85$	0,9971
3.4	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,0464x^2 + 0,455x + 1,528$	0,9200
3.4	-▲-TiO ₂	$y = 0,125x^2 - 1,598x + 101,27$	0,9965
3.5	вихід целюлози, %	$y = 0,3825x^2 - 4,0135x + 81,798$	0,9998
3.5	вміст залишкового лігніну, %	$y = 0,4875x^2 - 3,5925x + 76,612$	0,9987
3.6	-◆- - 70 °C	$y = -0,4x^2 + 4,88x + 69,9$	0,9923

3.6	-■- – 80°C	$y = 0,3825x^2 - 4,0135x + 81,798$	0,9855
3.6	-▲- – 90°C	$y = -0,3825x^2 + 3,6935x + 79,108$	0,9965
3.6	-◆- – 70 °C	$y = -0,657x^2 + 6,782x + 69,28$	0,9907
3.6	-■- – 80°C	$y = -0,32x^2 + 2,648x + 9,48$	0,99998
3.6	-▲- – 90°C	$y = -0,7x^2 + 5,94x + 78,9$	0,9977
3.6	-◆- – 70 °C	$y = -0,145x^2 + 1,222x - 0,51$	0,9748
3.6	-■- – 80°C	$y = -0,162x^2 + 2,157x + 31,91$	0,9999
3.6	-▲- – 90°C	$y = -0,252x^2 + 2,525x + 26,22$	0,9809
3.7	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,225x^2 + 4,405x + 64,875$	0,9987
3.7	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,3825x^2 - 4,0135x + 81,798$	0,999
3.7	-▲-TiO ₂	$y = 0,2x^2 - 3,18x + 79,55$	0,9992
3.7	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,4875x^2 - 3,5925x + 76,612$	0,9999
3.7	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,225x^2 + 2,555x + 74,725$	0,9987
3.7	-▲-TiO ₂	$y = 0,35x^2 - 3,09x + 71,25$	0,9998
3.7	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,2925x^2 - 3,0595x + 67,612$	0,9955
3.7	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,45x^2 - 4,15x + 68,5$	0,9876
3.7	-▲-TiO ₂	$y = -0,685x^2 + 5,525x + 30,79$	0,9967
3.8	-◆- – 50 °C	$y = -0,125^2 - 1,529x + 101,27$	0,9965
3.8	-■- – 60°C	$y = -0,657x^2 + 6,782x + 69,28$	0,9907
3.8	-▲- – 70°C	$y = -0,7x^2 + 5,94x + 78,9$	0,9977
3.8	-◆- – 50 °C	$y = 0,125x^2 - 1,598x + 101,27$	0,9965
3.8	-■- – 60°C	$y = -0,007x^2 - 1,227x + 99,72$	0,9949
3.8	-▲- – 70°C	$y = 0,2x^2 - 2,82x + 99,75$	0,9989
3.8	-◆- – 50 °C	$y = -0,145x^2 + 1,222x - 0,51$	0,9748
3.8	-■- – 60°C	$y = -0,035x^2 + 0,544x + 1,58$	0,999
3.8	-▲- – 70°C	$y = -0,175x^2 + 1,765x + 1,625$	0,9989
3.10	-◆- – 80 °C	$y = -0,402x^2 + 3,312x + 83,994$	0,9776

продовження табл. Б.1

3.10	-■- – 90°C	$y = -0,415x^2 + 3,685x + 84,3$	0,9885
3.10	-▲- – 100°C	$y = -0,465x^2 + 3,285x + 87,26$	0,9678
3.10	-◆- – 80 °C	$y = -0,085x^2 + 1,275x + 90,86$	0,9984
3.10	-■- – 90°C	$y = -0,425x^2 + 2,405x + 192,84$	0,9888
3.10	-▲- – 100°C	$y = 5,88x^2 - 30,97x + 122,11$	0,9878
3.10	-◆- – 80 °C	$y = 0,69x^2 - 5,07x + 88,5$	0,9976
3.10	-■- – 90°C	$y = 0,63x^2 - 4,48x + 86,9$	0,9866
3.10	-▲- – 100°C	$y = 0,715x^2 - 5,345x + 86,44$	0,9888
3.13	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,436x^2 + 4,385x + 73,665$	0,9929
3.13	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,528x^2 + 5,055x + 70,625$	0,998
3.13	-▲-TiO ₂	$y = 0,625x^2 - 5,335x + 80975$	0,9991
3.13	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,375x^2 - 3,505x + 81,175$	0,9971
3.13	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = 0,625x^2 - 5,335x + 90,975$	0,9991
3.13	-▲-TiO ₂	$y = -0,325x^2 + 3,0555x + 19,025$	0,9962
3.13	-◆- Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,425x^2 + 3,815x + 20,375$	0,9984
3.13	-■- Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	$y = -0,325x^2 + 2,895x + 28,425$	0,9999
3.13	-▲-TiO ₂	$y = -1,237x^2 + 12,257x + 51,398$	0,9902